



**Programa de Doctorado de Energías y Combustibles para el
Futuro. Universidad Autónoma de Madrid**

TESIS DOCTORAL

**Diseño y Caracterización de Supercondensadores de Alta
Energía Basados en Materiales Carbonosos**

Memoria presentada para optar al título de Doctor por la Universidad
Autónoma de Madrid por:

Susana Vaquero Morata

Instituto IMDEA Energía, Unidad de Procesos Electroquímicos

Dirigida por:

Rebeca Marcilla García

Jesús Palma del Val

Tutora:

Pilar Ocón

Universidad Autónoma de Madrid

Madrid, 2015

*A mis padres y a
mi hermana*

Agradecimientos

Soñaba con este momento. Tengo que agradecer a tantas personas que espero no dejarme a nadie en el tintero.

En primer lugar me gustaría dar las gracias a mis supervisores de tesis Jesús Palma y Rebeca Marcilla y a nuestro adorable jefe de grupo Marc Anderson por su paciencia, por haberme enseñado a organizar las ideas, a ser capaz de elaborar informes, presentaciones, escribir artículos etc. En definitiva gracias a los tres por haberme guiado durante este largo camino y haberme dado una excelente formación. Gracias también a mi tutora Pilar Ocón por su disponibilidad, sus buenos consejos y apoyo durante este período.

Me gustaría agradecer de forma especial a Rebeca Marcilla, pues ha sido la persona que ha estado más al “*pie del cañon*” y ha llevado más “*el peso*”. Gracias por todas las buenas ideas, por tener siempre todo bajo control, por ser exigente, por ser increíblemente paciente, y sobre todo, por haber sacado lo mejor de mí. Te estoy infinitamente agradecida por toda la ayuda que me has dado.

En segundo lugar, quiero expresar mi agradecimiento a mis compañeras de doctorado Suheda Isikli, Teresa Gonzalez de Chávez y Laura Sanz, por todos los buenos momentos pasados y las risas, las comidas juntas, los cotilleos, las salidas fuera del trabajo, gracias por todo vuestro apoyo y por haberos convertido en amigas. Conseguíais hacer buenos incluso los momentos más duros con vuestro gran sentido del humor. Nunca os olvidaré.

No me olvido por supuesto del resto de compañeros del IMDEA y de los técnicos Maria Eugenia di Falco (análisis de fisisorción) y Fernando Picó (TEM-SEM). Sin ellos la realización de este trabajo hubiera sido muy difícil. Gracias por toda vuestra ayuda, vuestro apoyo y por todos los buenos momentos juntos. Gracias también a los predocs y postdocs de la Unidad de Procesos Termoquímicos, los cuales fueron nuestros vecinos antes de mudarnos al nuevo edificio y de los que guardo un recuerdo muy especial. Gracias a Julio Nuñez, Cris Ochoa, Alicia Bayón, Laura Collado, Alfonso Carrillo, Prabhas Jana y Javier Feroso por su disponibilidad y ayuda siempre que he necesitado utilizar instrumentación como FTIR, TGA, Raman, o incluso dudas con origin y Word. Nunca olvidaré las llamadas “*de la abuela*”, los ensayos de funky, nuestra colección de

frases célebres y el resto de momentos geniales juntos. Gracias también a Juan Coronado por su ayuda en la interpretación de los espectros IR.

Gracias a mis amigas de toda la vida Sara, Marta, Lorena y Ángela que aunque se encuentran a una gran distancia no han dejado de animarme y han sido de gran apoyo en los momentos más difíciles de la elaboración de esta memoria. Gracias por ser mis mejores amigas.

Gracias a las personas que he conocido durante este año y medio en Italia. En primer lugar a mi jefa actual Rosy por su disponibilidad y flexibilidad. Quiero dar las gracias también a Michele, Angelica, Hansel, Elena y Gabriele por todo su apoyo y ayuda y también de manera especial a Guy y a Lorena por su fuerte apoyo en los momentos más críticos.

Gracias a mis padres por todo el cariño y devoción que siempre me han demostrado. Soy la persona que soy gracias a vosotros y siempre os agradeceré todo lo que habéis hecho por mí. Gracias por apoyarme en cada decisión que he tomado a lo largo de mi vida, por levantarme en el ánimo en los momentos más duros y por creer en mí. Gracias a mi hermana por apoyarme en este y otros tantos momentos difíciles, aunque eres la hermana pequeña, cuidas más de mí que al contrario y eres la mejor amiga que se puede tener. Gracias a los tres por no dejar que me derrumbase. Ya no me tenéis que preguntar más, “*cuanto te queda?*” por fin se ha terminado.

Resumen

La memoria de esta tesis doctoral tiene una estructura clásica con un primer capítulo de introducción general, un segundo capítulo con una descripción muy breve de los objetivos de la tesis, un tercer capítulo experimental que recoge los detalles experimentales y las técnicas de caracterización utilizadas, el capítulo cuatro de resultados, el capítulo cinco con un breve resumen de las conclusiones generales y finalmente un capítulo con la bibliografía.

La parte principal de la memoria está incluida en el capítulo de resultados que está separado en cinco subcapítulos cada uno de los cuales cuenta con una breve introducción y un apartado de conclusiones parciales. A continuación se describe el contenido general de cada uno de los subcapítulos.

El Capítulo 4.1 recoge las propiedades fisicoquímicas de los carbones activados investigados a lo largo de la tesis y que fueron elegidos en base a sus diferentes propiedades texturales y de química superficial. La influencia de estas propiedades fisicoquímicas en las propiedades electroquímicas de electrodos y supercondensadores, ha sido investigada en profundidad en el Capítulo 4.2 dedicado a electrolitos convencionales de tipo ácido (H_2SO_4 0.5 M), neutro (K_2SO_4 0.5 M) y orgánico (TBAPF_6^- 0.5 M en acetonitrilo). Los resultados correspondientes a esta parte de la tesis doctoral han sido publicados en el siguiente artículo científico:

- S. Vaquero, R. Díaz, J. Palma, M.A. Anderson, R. Marcilla. *Insights into the influence of pore size distribution and surface functionalities in the behavior of carbon supercapacitors*. Electrochim. Acta 86 (2012) 241-247.

En el Capítulo 4.3 se investiga la estrategia del balance de masa para aumentar el voltaje de operación, y con ello la densidad de energía del sistema, en supercondensadores con electrolito neutro (K_2SO_4 0.5 M). Además de demostrarse el efecto beneficioso del balance de masa en las propiedades electroquímicas de este sistema, se realizan ensayos post-mortem de los electrodos que corroboran que la pérdida de prestaciones de los supercondensadores se debe a la degradación del electrodo positivo. Los resultados correspondientes a esta parte de la tesis doctoral han sido publicados en el siguiente artículo científico:

- S. Vaquero, J. Palma, M.A. Anderson, R. Marcilla. *Mass balancing of electrodes as a strategy to widen the operating voltage window of carbon-carbon supercapacitors in neutral aqueous electrolytes*. Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 10293-10307.

En el capítulo 4.4 se investiga el comportamiento electroquímico de supercondensadores basados en distintos carbones activos y que utilizan un líquido iónico como electrolito, en concreto el N-butil-N-metilpirrolidinio bis (trifluorometanosulfonil) imida (PYR₁₄TFSI). En este capítulo se analiza la influencia de las propiedades fisicoquímicas de distintos carbones en las propiedades electroquímicas de los supercondensadores con líquido iónico. Además, la alta estabilidad electroquímica de este tipo de electrolitos permite la carga y descarga del supercondensador a voltajes tan altos como 3.5 V dando lugar por tanto a un aumento muy significativo de la densidad de energía. No obstante, la necesidad de elevar la temperatura hasta 60°C para minimizar la pérdida de potencia observada con este líquido iónico también se ha puesto de manifiesto. Estos resultados se han recogido en el siguiente artículo científico:

- M. M. Jaramillo, A. Mendoza, S. Vaquero, M. A. Anderson, J. Palma, R. Marcilla. *Role of textural properties and surface functionalities of selected carbons on the electrochemical behavior of ionic-liquid based supercapacitors*. RSC Advances 2 (2012) 8439-8446.

En el Capítulo 4.5 se investiga la utilización de un electrolito basado en una mezcla de PYR₁₄TFSI y acetonitrilo para reducir la resistencia del electrolito y aumentar la potencia del supercondensador sin necesidad de aumentar la temperatura de trabajo. A pesar de que la estabilidad electroquímica de este electrolito es inferior a la del líquido iónico puro, fue posible obtener supercondensadores de alta densidad de energía con valores de capacitancia, potencia y ciclabilidad mejorados mediante la aplicación de la estrategia del balance de masa también en este electrolito. Gracias a esta estrategia combinada se ha conseguido diseñar un supercondensador que es capaz de operar de manera estable durante al menos 10000 ciclos a 3.2 V presentando valores de potencia superiores a los de supercondensador con el líquido iónico puro. Además, el estudio comparativo de supercondensadores simétricos y asimétricos basados en PYR₁₄TFSI/ACN contribuye a entender la importancia del balance de masa y a difundir la utilización de diseños asimétricos en supercondensadores con diferentes tipos de electrolitos, tanto acuosos como aquellos

basados en líquidos iónicos. Los resultados correspondientes a este capítulo se han publicado en el siguiente artículo científico:

- S. Vaquero, J. Palma, M.A. Anderson, R. Marcilla. *Improving performance of Electric Double Layer Capacitors with a mixture of ionic liquid and acetonitrile as the electrolyte by using mass-balancing carbon electrodes*. Journal of the Electrochemical Society 160 (2013) (11) A1-A6.

Lista de Figuras

Capítulo 1. Introducción

Figura 1.1. Aplicaciones de los sistemas de almacenamiento de energía en la red.

Figura 1.2. Características y funciones de las diferentes tecnologías de almacenamiento de energía.

Figura 1.3. Diagrama de Ragone para sistemas de almacenamiento electroquímico. Los tiempos representan los tiempos de descarga obtenidos al dividir la densidad de energía entre la potencia.

Figura 1.4. Clasificación de supercondensadores.

Figura 1.5. Esquema de un condensador convencional.

Figura 1.6. Esquema de un condensador de doble capa (EDLC) cargado.

Figura 1.7. Esquema de la doble capa en la interfase semiconductor/electrolito con la formación de la región de carga espacial en el electrodo y la capa de Helmholtz y la capa difusa en el electrolito.

Figura 1.8. Ejemplo de grupos funcionales localizados en los bordes de un plano de grafeno en un carbón de alta área superficial.

Figura 1.9. Esquema de funcionamiento de un supercondensador asimétrico.

Figura 1.10. Diagrama de Ragone para las distintas tecnologías de supercondensadores.

Capítulo 3. Experimental

Figura 3.1. Tipos de Isotermas IUPAC.

Figura 3.2. a) Fotografía de una celda de vidrio de 3 electrodos; b) Fotografía de una celda Swagelok® T de tres electrodos.

Figura 3.3. Fotografía de una celda Swagelok® de 2 electrodos.

Figura 3.4. Ejemplo de voltametría cíclica típica de un electrodo de carbón activado (línea roja) y de un material capacitivo ideal (línea negra).

Figura 3.5. Ejemplo de perfil de carga-descarga para un supercondensador de doble capa eléctrica.

Figura 3.6. Ejemplo de curva obtenida con experimentos de carga-descarga con electrodo de referencia para un supercondensador de doble capa eléctrica

Figura 3.7. Diagrama de Nyquist para un supercondensador de doble capa eléctrica

Figura 3.8. Esquema de un sistema de 4 puntas.

Capítulo 4. Resultados

4.1. Caracterización fisicoquímica de carbones

Figura 4.1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los diferentes carbones.

Figura 4.2. Distribución de tamaño poro de los diferentes carbones

Figura 4.3. Análisis termogravimétrico (TGA) de los diferentes carbones en atmósfera de argón, rampa de calentamiento de $10^{\circ}C \text{ min}^{-1}$.

Figura 4.4. Espectros infrarrojos de los diferentes carbones investigados.

Figura 4.5. Micrografías TEM a 5000-11500 aumentos de los carbones activados a) CDC1, b) T, c) YECA, d) CDC4, e) Picatif, f) Z, g) CDC2, h) Vulcan.

Figura 4.6. Micrografías TEM a 150000-500000 aumentos de los carbones activados a) CDC1, b) T, c) YECA, d) CDC4, e) Picatif, f) Z, g) CDC2, h) Vulcan.

4.2 Propiedades capacitivas de los carbones en electrolitos convencionales y su utilización en supercondensadores

Figura 4.7. Voltametrías cíclicas de los distintos carbones activados en H_2SO_4 0.5 M a 20 mV s^{-1} .

Figura 4.8. Capacitancia específica frente a velocidad de barrido de los carbones activados en H_2SO_4 0.5 M.

Figura 4.9. Curvas de carga-descarga galvanostática de supercondensadores en H_2SO_4 0.5 M a 10 mA cm^{-2} entre 0 y 1 V.

Figura 4.10. Variación de la C_{ma} de los carbones activados en H_2SO_4 0.5 M con la intensidad de corriente.

Figura 4.11. Diagrama de Nyquist de los diferentes supercondensadores en H_2SO_4 0.5 M.

Figura 4.12. Voltametrías cíclicas de los distintos carbones activados en K_2SO_4 0.5 M a 20 mV s^{-1}

Figura 4.13. Capacitancia específica frente a velocidad de barrido para los carbones activados en K_2SO_4 0.5 M.

Figura 4.14. Curvas de carga-descarga galvanostática de supercondensadores en K_2SO_4 0.5 M a 10 mA cm^{-2} entre 0 y 1 V.

Figura 4.15. Variación de la C_{ma} con la intensidad de corriente de los carbones activados en K_2SO_4 0.5 M.

Figura 4.16. Voltametrías cíclicas de los distintos carbones activados en TBAPF₆ 0.5 M en acetonitrilo a 20 mV s⁻¹.

Figura 4.17. Capacitancia específica frente a velocidad de barrido para los carbones activados en TBAPF₆ 0.5 M en acetonitrilo.

Figura 4.18. Curvas de carga-descarga galvanostática de supercondensadores en TBAPF₆ 0.5 M a 10 mA cm⁻² entre 0 y 2 V.

Figura 4.19. Variación de la C_m con la intensidad de corriente de los carbones activados en TBAPF₆ 0.5 M en acetonitrilo.

Figura 4.20. Capacitancia específica de carbones activados en medio ácido, neutro y orgánico. Valores calculados a partir de voltametría cíclica a 20 mV s⁻¹.

Figura 4.21. C_m de los carbones activados en medio ácido, neutro y orgánico. C_m calculadas a partir de los perfiles de carga-descarga a 10 mA/cm².

Figura 4.22. ESR de los supercondensadores en medio ácido, neutro y orgánico calculados a partir de los perfiles de carga-descarga a 10 mA cm⁻².

Figura 4.23. Diagrama de Ragone para el carbón Picatif en medio ácido, neutro y orgánico. Valores referidos a la masa de material activo en los dos electrodos.

4.3. El balance de masa como estrategia para extender el voltaje de operación de SCs en medio neutro

Figura 4.24. Voltametría cíclica típica de un carbón activado donde el OCV no se encuentra en el punto medio de la ESW.

Figura 4.25. Esquema de la evolución de los potenciales de los electrodos positivo (azul) y negativo (rojo) en un supercondensador. a) supercondensador simétrico (m⁺/m⁻ = 1); b) supercondensador asimétrico (m⁺/m⁻ > 1).

Figura 4.26. Voltametrías cíclicas para el carbón Picatif en celda estándar de 3 electrodos a) K₂SO₄ 0.5 M a 20 mV s⁻¹ b) K₂SO₄ 0.5 M y H₂SO₄ 0.5 M a 2 mV s⁻¹.

Figura 4.27. Voltametría cíclica en celda estándar de 3 electrodos del carbón Z en K₂SO₄ 0.5 M a 20 mV s⁻¹.

Figura 4.28. Voltametrías cíclicas anódica (C⁻) y catódica (C⁺) para el carbón Z en K₂SO₄ 0.5 M a 20 mV s⁻¹.

Figura 4.29. Voltametrías cíclicas a 2 mV s⁻¹ en celda estándar de 3 electrodos: K₂SO₄ 0.5 M (línea sólida) y H₂SO₄ 0.5 M (línea punteada).

Figura 4.30. Ensayos de carga-descarga con referencia a 10 mA cm⁻² de supercondensadores Picatif en K₂SO₄ 0.5 M. a) Supercondensador simétrico, b) Supercondensador asimétrico.

Figura 4.31. Evolución de la capacitancia específica (C_{ma}) de supercondensadores simétrico y asimétrico con el número de ciclos en K_2SO_4 0.5 M.

Figura 4.32. Evolución de la Ereal de supercondensadores simétrico y asimétrico con el número de ciclos en K_2SO_4 0.5 M.

Figura 4.33. Evolución de la ESR de supercondensadores simétrico y asimétrico con el número de ciclos en K_2SO_4 0.5 M.

Figura 4.34. Perfiles de carga-descarga ($I = 10 \text{ mA cm}^{-2}$) para supercondensadores simétrico y asimétrico en K_2SO_4 0.5 M a) tras 8000 ciclos, b) tras 12000 ciclos.

Figura 4.35. Diagramas de Nyquist de los supercondensadores en K_2SO_4 0.5 M tras 0, 2000, 7000 y 12000 ciclos a) Supercondensador simétrico, b) Supercondensador asimétrico.

Figura 4.36. Espectro FTIR del electrodo Pica recién preparado y espectros “post-mortem” (tras 14000 ciclos de carga-descarga) de los electrodos positivo y negativo del supercondensador simétrico.

4.4. Comportamiento electroquímico de supercondensadores basados en líquido iónico

Figura 4.37. Diagrama de Nyquist para los supercondensadores basados en líquido iónico a 60°C. Potencial aplicado de 0 V, amplitud 10mV, rango de frecuencia estudiado: 200 kHz-10 mHz.

Figura 4.38. a) C_{ma} , b) ESR y c) Ereal de los supercondensadores en líquido iónico a un $V_{max} = 2 \text{ V}$ a 25°C. d) C_{ma} , e) ESR y f) Ereal a 60°C.

Figura 4.39. a) C_{ma} y b) Ereal frente al voltaje de operación de los diferentes supercondensadores obtenidas a partir de los experimentos de carga-descarga a 60°C.

Figura 4.40. a) Perfiles de carga-descarga de los supercondensadores; b) C_{ma} ; c) Ereal ($V_{max} = 3.5 \text{ V}$; $I_d = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, 60°C).

Figura 4.41. Diagrama de Ragone obtenido a partir de experimentos de carga-descarga para supercondensadores simétricos basados en $PYR_{14}TFSI$ a 60°C.

4.5. Comportamiento electroquímico de supercondensadores basados en una mezcla de líquido iónico y acetonitrilo

Figura 4.42. Diagramas de Nyquist de supercondensadores simétricos del carbón YECA en $ACN/PYR_{14}TFSI$ (1/1 wt%), $TBAPF_6$ 0.5 M en ACN y $PYR_{14}TFSI$ puro a 25° y a 60°C.

Figura 4.43. Perfiles de carga-descarga para supercondensadores de YECA en $PYR_{14}TFSI$ a 60° C y en $ACN/PYR_{14}TFSI$. $I = 10 \text{ mA cm}^{-2}$; $V_{max} = 3.5 \text{ V}$.

Figura 4.44. C_{ma} (a) y E_{real} (b) frente al número ciclos para supercondensadores simétricos de YECA en ACN/PYR₁₄TFSI. $I_d = 10 \text{ mA cm}^{-2}$.

Figura 4.45. Perfiles de carga-descarga a 10 mA cm^{-2} para un SC simétrico basado en ACN/PYR₁₄TFSI tras 10 ciclos a 3.5 V (curva roja) y tras 500 ciclos a 3.5 V (curva negra).

Figura 4.46. Voltametría cíclica del carbón YECA en ACN/PYR₁₄TFSI a 20 mV s^{-1} .

Figura 4.47. Curvas galvanostáticas de carga-descarga ($I = 10 \text{ mA cm}^{-2}$) de SCs de carbón YECA en ACN/PYR₁₄TFSI incluyendo los perfiles individuales de cada electrodo. a) Sistema simétrico ($m^+/m^- = 1$); b) Sistema asimétrico ($m^+/m^- = 2.0$).

Figura 4.48. a) C_{ma} , ESR, E_{real} y P_{media} de SC simétrico y asimétrico obtenidos a partir de los experimentos de CD a 10 mA cm^{-2} y 2.7 V. b) Perfiles de CD para SC simétrico y asimétrico tras 10000 ciclos a 10 mA cm^{-2} y 2.7 V.

Figura 4.49. a) C_{ma} , ESR, E_{real} y P_{media} de SC simétrico y asimétrico obtenidos a partir de los experimentos de CD a 10 mA cm^{-2} y 3.0 V. b) Perfiles de CD para SC simétrico y asimétrico tras 10000 ciclos a 10 mA cm^{-2} y 3.0 V.

Figura 4.50. a) C_{ma} , ESR, E_{real} y P_{media} de SC simétrico y asimétrico obtenidos a partir de los experimentos de CD a 10 mA cm^{-2} y 3.2 V. b) Perfiles de CD para SC simétrico y asimétrico tras 10000 ciclos a 10 mA cm^{-2} y 3.2 V.

Figura 4.51. a) C_{ma} , ESR, E_{real} y P_{media} de SC simétrico y asimétrico obtenidos a partir de los experimentos de CD a 10 mA cm^{-2} y 3.5 V. b) Perfiles de CD para SC simétrico y asimétrico tras 10000 ciclos a 10 mA cm^{-2} y 3.5 V.

Figura 4.52. Diagrama de Ragone obtenido a partir de experimentos de carga-descarga para SC simétrico y asimétrico basados en ACN/PYR₁₄TFSI a 25°C y PYR₁₄TFSI a 60°C.

Lista de Tablas

Capítulo 1. Introducción

Tabla 1.1. Datos característicos de celdas de supercondensadores comerciales.

Capítulo 3. Experimental

Tabla 3.1. Materiales utilizados para la preparación de electrodos.

Tabla 3.2. Reactivos utilizados para la preparación de electrolitos.

Tabla 3.3. Métodos aplicados a las isothermas de adsorción de N₂ para el cálculo de los distintos parámetros texturales.

Capítulo 4. Resultados

Tabla 4.1. Propiedades texturales de los carbones. Valores calculados a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂.

Tabla 4.2. Conductividad eléctrica de los carbones estudiados.

Tabla 4.3. Propiedades fisicoquímicas de los carbones investigados.

Índice

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	3
1.1.1 Aplicaciones y tecnologías de almacenamiento de energía en la red eléctrica.....	4
1.1.2 Almacenamiento electroquímico de energía	8
1.1.3 Aplicaciones de los supercondensadores.....	9
1.2 Principios y propiedades de los supercondensadores.....	11
1.2.1 Del condensador convencional al supercondensador de doble capa eléctrica (EDLC)	12
1.2.2 Formación de la doble capa eléctrica	15
1.2.3 Energía y potencia de supercondensadores de doble capa eléctrica	17
1.3 Tipos de electrolito.....	18
1.3.1 Electrolitos acuosos.....	18
1.3.2 Electrolitos orgánicos	19
1.3.3 Electrolitos tipo líquido iónico.....	19
1.4 Tipos de materiales de carbono para electrodos	21
1.4.1 Carbones activados.....	22
1.4.2 Negros de carbono.....	23
1.4.3 Aerogeles de carbono	23
1.4.4 Fibras de carbono	23
1.4.5 Nanotubos de carbono y grafeno	23
1.4.6 Carcbones derivados de carburos (CDCs)	24
1.5 Porosidad del carbón y química superficial.....	25
1.6 Pseudocondensadores	27
1.6.1 Óxidos metálicos.....	28

1.6.2	Polímeros conductores	28
1.6.3	Moléculas orgánicas con propiedades redox	29
1.7	Supercondensadores híbridos.....	29
1.7.1	Híbridos asimétricos.....	30
1.7.2	Híbridos tipo batería.....	31
1.8	Tipos de supercondensadores comerciales	32
1.9	Reto principal: aumentar la densidad de energía	34
Capítulo 2. Objetivos.....		39
Capítulo 3. Experimental		40
3.1	Materiales	45
3.2	Caracterización de carbones activados	46
3.2.1	Propiedades texturales: Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	46
3.2.2	Determinación de grupos funcionales superficiales.....	52
3.2.3	Caracterización microscópica: Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	53
3.3	Preparación de electrodos y celdas electroquímicas	54
3.3.1	Fabricación de los electrodos.....	54
3.3.2	Tipos de celdas electroquímicas	55
3.4	Ensayos electroquímicos	57
3.4.1	Voltametría cíclica	57
3.4.2	Carga-descarga galvanostática.....	60
3.4.3	Espectroscopía de impedancia	63
3.4.4	Conductividad eléctrica en 4 puntas.....	65
Capítulo 4. Resultados.....		69
4.1	Caracterización fisicoquímica de carbones	71
4.1.1	Introducción	73
4.1.2	Propiedades texturales: Isotermas de adsorción desorción de N ₂	73

4.1.3	Determinación de grupos funcionales superficiales.....	77
4.1.4	Caracterización microscópica: Microscopía electrónica de transmisión transmisión (TEM).....	80
4.1.5	Conductividad eléctrica	84
4.1.6	Conclusiones	85
4.2	Propiedades capacitivas de carbones en electrolitos convencionales y su utilización en supercondensadores.....	87
4.2.1	Introducción	89
4.2.2	Propiedades capacitivas de los carbones en medio ácido	90
4.2.3	Propiedades capacitivas de los carbones en medio neutro	97
4.2.4	Propiedades capacitivas de los carbones en medio orgánico.....	100
4.2.5	Comparación de las propiedades capacitivas de los distintos carbones y supercondensadores en los distintos electrolitos.....	105
4.2.6	Conclusiones	109
4.3	El balance de masa como estrategia para extender el voltaje de operación de los supercondensadores en medio neutro	113
4.3.1	Introducción	115
4.3.2	Estudio de la ventana de estabilidad electroquímica del K_2SO_4	118
4.3.3	Determinación del balance de masa teórico	123
4.3.4	Comportamiento electroquímico de supercondensadores simétricos y asimétricos de carbón Picatif	124
4.3.5	Efecto del balance de masa en la ciclabilidad de los supercondensadores.....	126
4.3.6	Espectroscopía infrarroja de los electrodos envejecidos	133
4.3.7	Conclusiones	134
4.4.	Comportamiento electroquímico de supercondensadores basados en líquido iónico.....	137
4.4.1	Introducción	139

4.4.2	Influencia de las propiedades fisicoquímicas de los carbones en la espectroscopía de impedancias.....	141
4.4.3	Influencia de las propiedades fisicoquímicas de los carbones los ensayos de carga-descarga	144
4.4.4	Conclusiones	153
4.5	Supercondensadores basados en una mezcla de acetonitrilo y líquido iónico ..	155
4.5.1	Introducción	157
4.5.2	Uso del electrolito ACN/PYR ₁₄ TFSI en SCs simétricos	159
4.5.3	Estrategia del balance de masa	165
4.5.4	Conclusiones	177
Capítulo 5. Conclusiones generales.....		179
Capítulo 6. Bibliografía		187

Capítulo 1. Introducción

1.1 Antecedentes

El uso continuado de los combustibles fósiles como fuente principal de energía primaria ha provocado un notable aumento de la concentración de CO₂ y otros gases de efecto invernadero en la atmósfera. Se considera que estos gases son responsables del cambio climático que es uno de los mayores retos a los que la sociedad se enfrenta hoy en día. Por ello, las autoridades y gobiernos están promoviendo el ahorro energético y la generación de energía utilizando recursos renovables.

La electricidad generada a partir de fuentes renovables, que ha mostrado un crecimiento mundial notable, raramente permite una respuesta apropiada a la demanda, ya que estas fuentes no proporcionan un suministro que sea fácilmente adaptable a las necesidades de consumo¹. Por tanto, el crecimiento de la producción de electricidad descentralizada a partir de fuentes renovables de carácter intermitente (energía eólica y solar) conlleva una mayor inestabilidad de la red eléctrica pues no se consigue un balance energético entre la energía demandada y la energía generada. Por esta razón, es conveniente convertir la electricidad en otras formas de energía, almacenarla y convertirla de nuevo en electricidad cuando sea necesario. Por ello, los sistemas de almacenamiento de energía se han convertido en una gran necesidad, pues serían capaces de proporcionar una respuesta inmediata a la demanda y como consecuencia añadirían estabilidad y flexibilidad a la red en términos de nivelado de carga. De este modo se conseguiría una mejor gestión de la red eléctrica, posibilitándose una reducción de la contribución de las centrales térmicas² al mix energético, y por tanto una reducción de las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

Por otro lado, un transporte basado en la electricidad o en combustibles alternativos (biocombustibles o hidrógeno) permitiría reducir la dependencia energética, pues el sector automovilístico depende a nivel mundial del petróleo en un 92%³. La electrificación del transporte, mediante el desarrollo de vehículos propulsados por baterías, tendría la ventaja de poderse incorporar como un elemento más en la infraestructura existente de la red eléctrica⁴. Si el origen de esa electricidad es mayoritariamente renovable, se produciría una reducción neta de las emisiones de CO₂ causadas por el transporte.

1.1.1 Aplicaciones y tecnologías de almacenamiento de energía en la red eléctrica

La Figura 1.1 ilustra las múltiples aplicaciones de los sistemas de almacenamiento la red eléctrica. Tradicionalmente se ha considerado que la red eléctrica estaba formada por 4 elementos clave interconectados entre sí: generación, transmisión, distribución y consumo final. Integrando los sistemas de almacenamiento en la red como quinto elemento, se podría suministrar potencia cuando y donde fuera necesario, creando una red con una mayor adaptabilidad a las necesidades de consumo. De este modo se producirá una evolución hacia “redes inteligentes” capaces de gestionar un sistema eléctrico mucho más complejo que el actual, en el que sería necesario integrar un gran número de puntos de generación y consumo distribuidos, debido a la proliferación de pequeñas plantas de generación de origen renovable. Considerando este escenario, muchos hogares podrían ser productores o consumidores netos de energía, según las condiciones ambientales. Además, debido al crecimiento esperado del parque de vehículos eléctricos, se necesitaría una gestión adecuada de la recarga eléctrica de las baterías, donde el propio consumidor podría tener un papel clave.

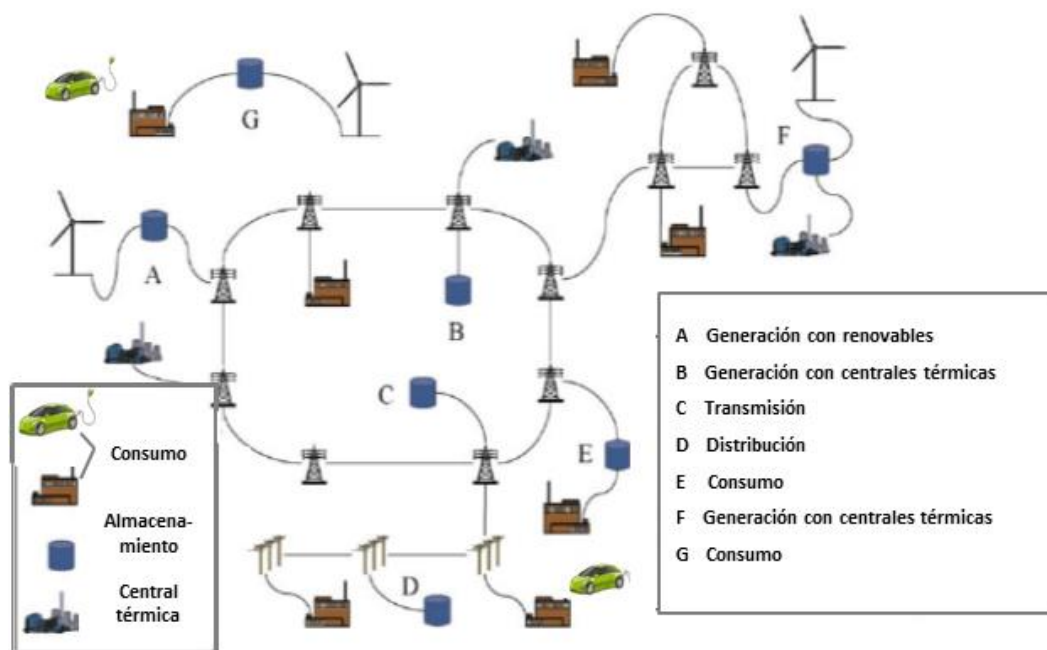


Figura 1.1. Aplicaciones de los sistemas de almacenamiento de energía en la red².

Las aplicaciones más importantes de los sistemas de almacenamiento integrados a diferentes niveles de la red eléctrica se describen a continuación:

- 1) *Generación con energías renovables* (A en la Figura 1.1). Como se ha comentado, el carácter intermitente de estas energías y su creciente incorporación a la red eléctrica, hacen indispensables los sistemas de almacenamiento, para poder disponer de suficiente energía en períodos que pueden variar de horas a incluso semanas.
- 2) *A nivel de generación* (B y F en la Figura 1.1). Tendrían la función de almacenar la cantidad de energía generada durante la noche para poderla suministrar en picos de demanda o en caso de una caída de potencia en la red. Así mismo, servirían como reguladores de la frecuencia. Los cambios rápidos y prolongados en la carga eléctrica de un sistema pueden dañar el generador e incluso el cuadro eléctrico de un cliente. Los sistemas de almacenamiento de energía ayudarían por tanto a mantener en equilibrio la curva de demanda energética.
- 3) *A nivel de transmisión y distribución* (C y D en la Figura 1.1). En este caso tendrían la función de dar estabilidad a la red, manteniendo todos los componentes

del sistema de transmisión operando de manera sincronizada evitando de esta manera un colapso en la transmisión de energía. Otra función sería la de regular el voltaje, manteniéndolo estable y evitando posibles caídas de tensión.

- 4) *A nivel de consumo* (E y G en la Figura 1.1). Los sistemas de almacenamiento proporcionarían potencia a los consumidores en el caso de cortes de electricidad y serían capaces de suministrar potencia en situaciones de necesidad en áreas remotas fuera de la red (por ejemplo a una pequeña granja alimentada con energía eólica o solar). Además, incorporando el coche eléctrico como elemento de consumo, se podría llegar a realizar una gestión inteligente de la energía. Se podría hacer uso de la electricidad para recargar la batería del vehículo o bien utilizar la electricidad almacenada en la batería del vehículo en situaciones de demanda.

Una vez mencionadas las diversas aplicaciones de los sistemas de almacenamiento, se clasifican a continuación las distintas tecnologías, atendiendo a la forma en la que almacenan la energía. La energía puede ser almacenada en forma de:

- 1) *Energía eléctrica*. Se incluye el almacenamiento electrostático de energía (condensadores y supercondensadores) y almacenamiento magnético (imanes superconductores SMES, del inglés, *Superconducting Magnetic Energy Storage*)
- 2) *Energía mecánica*. Se incluye el almacenamiento de energía cinética (volantes de inercia) y de energía potencial (sistemas hidráulicos y de aire comprimido).
- 3) *Energía química*. Se incluye el almacenamiento electroquímico (diversos tipos de baterías: plomo-ácido, níquel-cadmio, ion-litio, sodio-azufre y las baterías de flujo) y el almacenamiento termoquímico por medio de reacciones químicas reversibles que involucren importantes variaciones de entalpía

Las diferentes tecnologías arriba mencionadas se pueden englobar en el siguiente diagrama (Figura 1.2), donde se representa la relación entre la potencia y la duración de la descarga de los distintos sistemas de almacenamiento. Dependiendo de esta relación, las diversas tecnologías de almacenamiento tienen una función diferente en la red eléctrica.

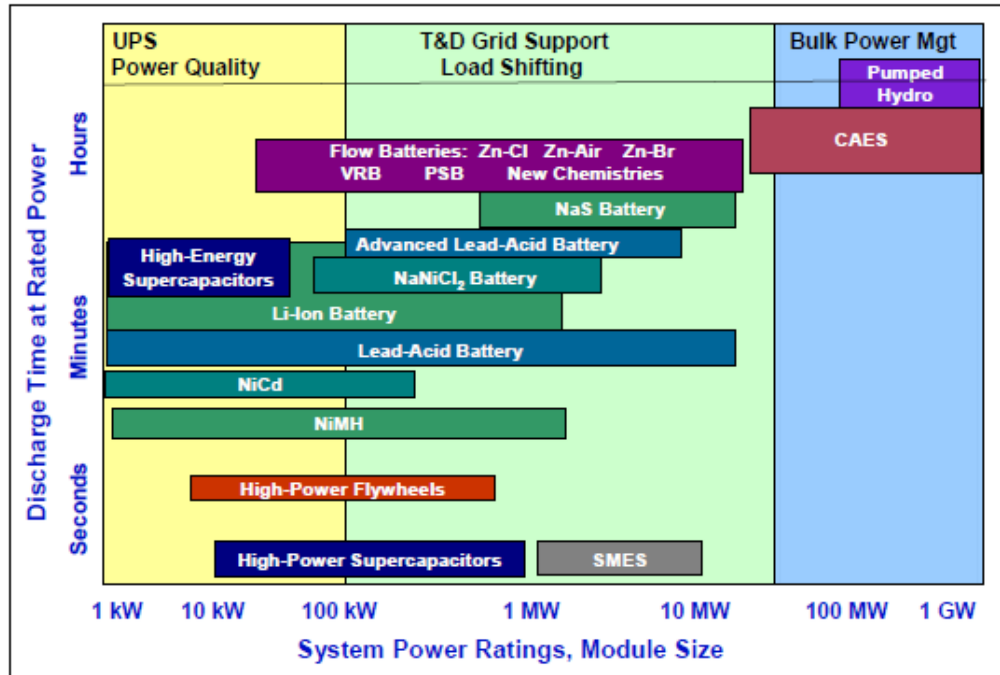


Figura 1.2. Características y funciones de las diferentes tecnologías de almacenamiento de energía⁵.

En el eje Y de la Figura 1.2 se muestran los tiempos de descarga de las diferentes tecnologías, en otras palabras, cómo de rápida es la respuesta de un sistema y por cuánto tiempo se dispone de una determinada potencia. En la parte superior del eje X se representan las diferentes funciones que tendrían las distintas tecnologías en la red eléctrica y en la parte inferior del eje cuál es la potencia de los distintos sistemas de almacenamiento. Se puede observar cómo por ejemplo, la tecnología de aire comprimido y los sistemas hidráulicos de bombeo (CAES y *Pumped Hydro*) tienen tiempos de descarga de decenas de horas y potencias que pueden alcanzar los 1000 MW, por lo que debido a su alta capacidad de almacenamiento son adecuados para el almacenamiento y suministro masivo de energía.

En contraste a estos tamaños, los supercondensadores, los volantes de inercia y las distintas baterías presentan tiempos de descarga que pueden variar desde unos pocos segundos hasta un máximo de algunas horas (considerando ciertas baterías de sodio-azufre y algunas baterías de flujo), por lo que debido a su menor capacidad de almacenamiento son adecuados para mantener constante la tensión de la red (en el caso

de pequeñas variaciones de voltaje) y para suministrar potencia en el caso de producirse una interrupción de unos pocos segundos o minutos en el suministro de electricidad.

1.1.2 Almacenamiento electroquímico de energía

Cuando se habla de almacenamiento de energía en dispositivos electroquímicos, se incluyen de forma general las baterías y los supercondensadores. Como acabamos de ver, estos sistemas representan una de las tecnologías clave a nivel de transmisión, distribución y consumo. Además, los sistemas de almacenamiento electroquímico constituyen uno de los elementos decisivos para el desarrollo e implementación del vehículo eléctrico. Una de las ventajas de utilizar estos dispositivos frente a otras formas de almacenamiento es que la eficiencia global suele ser superior a otras tecnologías de almacenamiento, por lo que estos dispositivos están cobrando un interés creciente en los últimos años⁶⁷⁸, en particular en aplicaciones que precisan realizar ciclos frecuentes de almacenamiento y recuperación de la energía.

La potencia y la energía específica de los supercondensadores y de los diferentes tipos de baterías se recogen en el diagrama de la Figura 1.3, conocido como diagrama de Ragone.

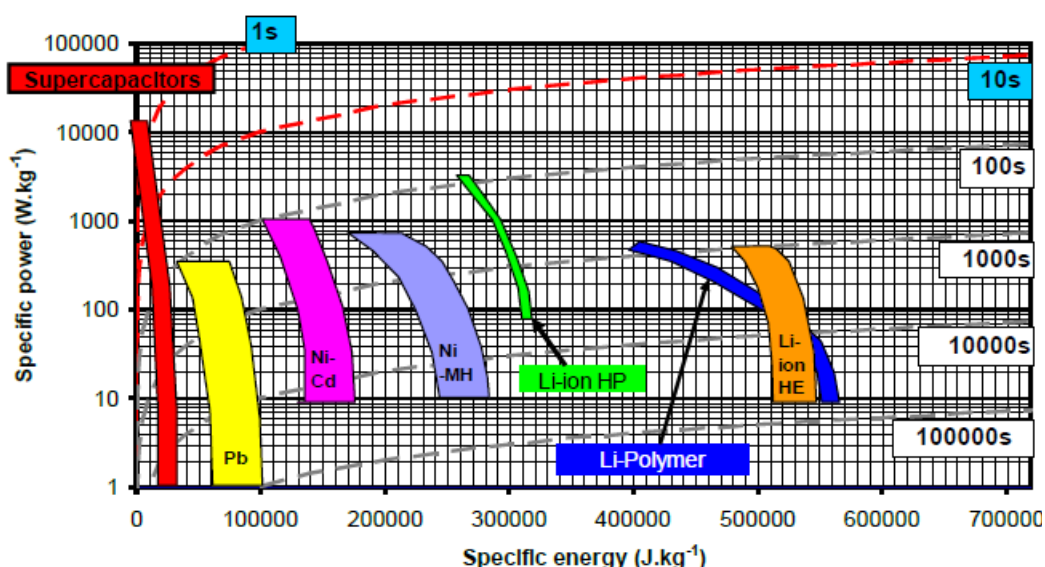


Figura 1.3. Diagrama de Ragone para sistemas de almacenamiento electroquímico. Los tiempos representan los tiempos de descarga obtenidos al dividir la densidad de energía entre la potencia⁹.

Aunque las baterías presentan actualmente mucha más densidad de energía que los supercondensadores, su densidad de potencia y el número de ciclos de carga-descarga que pueden soportar es considerablemente menor. Gracias a su principio de funcionamiento, los supercondensadores son capaces de soportar más de 500.000 ciclos de carga-descarga¹⁰. Por tanto, estos dispositivos son especialmente adecuados para aplicaciones que requieran pulsos de energía en períodos de tiempo cortos (en el rango de segundos o decenas de segundos) y una frecuencia de uso muy elevada.

1.1.3 Aplicaciones de los supercondensadores

La mayoría de los supercondensadores de pequeño tamaño se utilizan, junto con baterías, en electrónica (teléfonos móviles y ordenadores). Los módulos de mayor tamaño encuentran aplicación en automoción así como en sistemas estacionarios en la gestión de las redes eléctricas, que son los dos campos de aplicación más importantes de los supercondensadores¹¹.

1.1.3.1 Sistemas estacionarios

Dadas sus características, los supercondensadores presentan aplicaciones en redes eléctricas a distintos niveles¹²:

A nivel de transmisión. Para añadir estabilidad a un sistema de transmisión se puede añadir un elemento de almacenamiento de energía, que sirve para disminuir la oscilación entre la potencia generada y la absorbida. Durante un evento transitorio, sólo se consigue la estabilidad si se absorbe la energía rápidamente, por lo que los supercondensadores son especialmente apropiados. Una especificación típica para esta aplicación sería 1000 MW con 500MJ (absorción de la energía en menos de 5 segundos).

A nivel de consumo. En caso de fallo o avería en el suministro, la frecuencia de la red se ve afectada. Los supercondensadores son capaces de inyectar de manera inmediata la potencia suficiente para que la variación de frecuencia no provoque la pérdida de suministro. En general, el 80% de los fallos en la red eléctrica tienen una duración de menos de 2 segundos¹³ y se necesita una respuesta muy rápida (del orden de 1 segundo), por lo que se convierten en los candidatos ideales para compensar las inestabilidades de

frecuencia y dar estabilidad al suministro. Un ejemplo es la planta de ENDESA en la isla de la Palma con un sistema de supercondensadores capaz de proporcionar 4 MW durante un máximo de 6 segundos¹⁴.

1.1.3.2 Automoción

En el sector del transporte, el uso de supercondensadores ha sido propuesto en una variedad de vehículos y sistemas de transporte que va desde sistemas ligeros (vehículos de pasajeros) hasta sistemas de mayor envergadura como camiones, autobuses, tranvías y trenes. En estas aplicaciones los supercondensadores pueden actuar solos o en combinación con una batería. Los supercondensadores tienen aplicación como sistemas de arranque en frío, sistemas de recuperación de la energía de frenada y en algunos casos particulares como sistema de almacenamiento principal.

Sistemas de arranque en frío. Los motores Diesel tienen problemas para arrancar a bajas temperaturas (hasta -40°C). Las baterías plomo-ácido se utilizan actualmente en vehículos para el arranque, pero a bajas temperaturas la capacidad de estas baterías es muy baja y tienen dificultades en suministrar corrientes altas de descarga (tan altas como 1000 A) necesarias para el arranque de un motor frío. Para atajar este problema, se ha propuesto utilizar un supercondensador junto con una batería para el suministro de la corriente de arranque a bajas temperaturas¹¹.

Sistemas de recuperación de la energía de frenada. Los supercondensadores se utilizan en algunos modelos de vehículos híbridos para recuperar el exceso de energía cinética durante el frenado, reduciéndose de este modo el consumo de combustible. Las unidades de supercondensadores para esta aplicación deben tener un alto voltaje ya que el pico de potencia para estas aplicaciones puede llegar a ser de 250 kW. Un ejemplo de vehículo híbrido es el Toyota Prius, que utiliza un banco de supercondensadores Panasonic en el frenado regenerativo¹⁵. Otro ejemplo es el trolebús de Vossloh Kiepe en Alemania, con una unidad de supercondensadores que apoya la aceleración y el frenado regenerativo. El ahorro de energía que se logra con el banco de supercondensadores es del 23-24% con respecto al mismo vehículo sin banco de supercondensadores, sin embargo es necesario disponer de un gran espacio para alojarlos¹⁶.

Sistemas de almacenamiento principal. Un caso especial serían los autobuses de la empresa china Sinautec¹⁷, donde los supercondensadores funcionan como el sistema

principal de almacenamiento. Cuando el autobús se detiene en las paradas para recoger a los pasajeros, los supercondensadores pueden cargarse en 30 segundos, lo cual permite al autobús llegar a la siguiente parada. Comparado con un autobús Diesel, este tipo de autobuses evita la emisión a la atmósfera de 100 toneladas de dióxido de carbono al año.

1.2 Principios y propiedades de los supercondensadores

Los supercondensadores, fueron descubiertos a finales del siglo XIX por Henrich Helmholtz, aunque no fue hasta 1966 cuando la Standard Oil of Ohio (SOHIO) presentó una patente para un dispositivo de almacenamiento de energía basado en el almacenamiento de carga en la doble capa eléctrica^{18,19}. Sin embargo, no fue hasta 1978 cuando NEC (*Nippon Electric Company*) obtuvo una licencia de explotación de la patente de SOHIO y lanzó al mercado lo que hoy conocemos como supercondensadores, que fueron usados por primera vez para copias de seguridad en ordenadores²⁰. Tras el desarrollo de la tecnología utilizando carbón activado en los electrodos, en 1996 los supercondensadores de esta compañía recibieron el nombre comercial de NEC-Tokin²¹. Actualmente, los dispositivos se sitúan en los cientos o miles de Faradios a bajos voltajes y son fabricados por distintas compañías, entre las que se encuentran Maxwell, NESS Capacitor, Batscap y Yunasko entre otras²².

El término supercondensador engloba diferentes tipos según la clase de electrodo empleado, principio de funcionamiento o diseño. Aunque existen numerosas clasificaciones una de las más aceptadas engloba 3 tipos de supercondensadores: EDLCs (del inglés, *Electrochemical Double Layer Capacitors*), pseudocondensadores y supercondensadores híbridos, tal y como se muestra en la Figura 1.4.

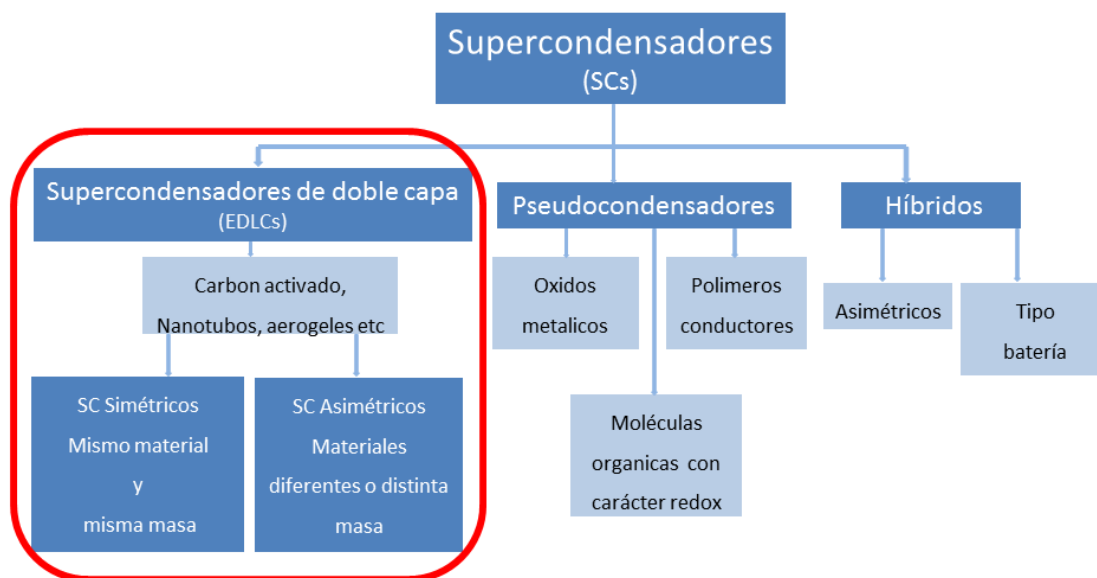


Figura 1.4. Clasificación de supercondensadores¹⁶.

En los siguientes apartados se detalla el funcionamiento de los EDLC y se describen los diferentes tipos de electrolito y materiales de carbono que pueden utilizarse para los diversos tipos de supercondensadores. Más adelante se explican los pseudocondensadores y los supercondensadores híbridos. Por último, se discuten los retos y las tendencias futuras de esta tecnología de almacenamiento energético.

1.2.1 Del condensador convencional al supercondensador de doble capa eléctrica (EDLC)

Para entender qué es un supercondensador conviene mencionar en qué consiste un condensador convencional. Los condensadores convencionales son los de tipo electrostático, en los que las cargas se reordenan alrededor de medios dieléctricos. Están formados por dos placas conductoras, generalmente metálicas, entre las que se sitúa un material dieléctrico (Figura 1.5). Al aplicar una diferencia de potencial entre las placas se produce una polarización del medio dieléctrico lo que establece una diferencia de densidades de carga entre las mismas, resultando una placa con déficit de electrones y otra con exceso de electrones. La cantidad de carga acumulada

depende de la diferencia de potencial aplicada y de las características específicas del dispositivo, que se cuantifican por medio del concepto de capacitancia.

La capacitancia (C) es el cociente entre la carga acumulada (Q) y la diferencia de potencial aplicada (V) ($C = Q/V$). En un condensador convencional, (C) es directamente proporcional al área del electrodo (A) y a la constante dieléctrica del medio (ϵ) e inversamente proporcional a la distancia entre las placas (d) tal y como se indica en la Ecuación 1.1:

$$C = \epsilon A/d$$

Ecuación 1.1

Los condensadores convencionales, por su baja capacitancia (en el rango desde unos pocos microfaradios a unos pocos milifaradios) no se usan para almacenar energía sino en electricidad y electrónica para filtrado, selección, y circuitos LCR (circuito lineal formado por una resistencia eléctrica, una inductancia y un capacitor).

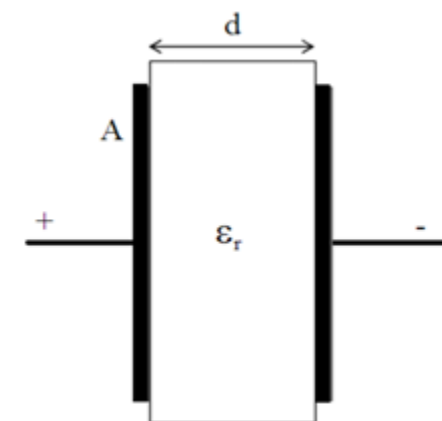


Figura 1.5. Esquema de un condensador convencional.

Los supercondensadores, son dispositivos de alta potencia específica y con valores de capacitancia varios órdenes de magnitud superiores a los condensadores. Aunque existen diversos tipos de supercondensadores como se ha explicado anteriormente, se tiende a utilizar la palabra genérica “supercondensador” para referirse a los condensadores de doble capa eléctrica o EDLCs. Los EDLCs consiguen liberar una

cantidad de energía mayor que la de los condensadores tradicionales gracias a la energía que acumulan en la doble capa electroquímica de la interfase electrodo/electrolito (Figura 1.6). Su construcción es análoga a la de las baterías, donde hay dos electrodos sumergidos en un electrolito entre los cuales se coloca un material semipermeable que aísla eléctricamente a los dos electrodos pero permite el paso de iones a su través. Al establecer una diferencia de potencial, se produce una diferencia de densidades de carga en los electrodos y los iones de signo opuesto migran hacia la superficie adsorbiéndose en la región interfacial. En dicho dispositivo, cada interfase electrodo-electrolito representa un condensador, de modo, que se puede considerar la celda completa como dos condensadores en serie, cuya capacitancia viene dada por:

$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

Ecuación 1.2

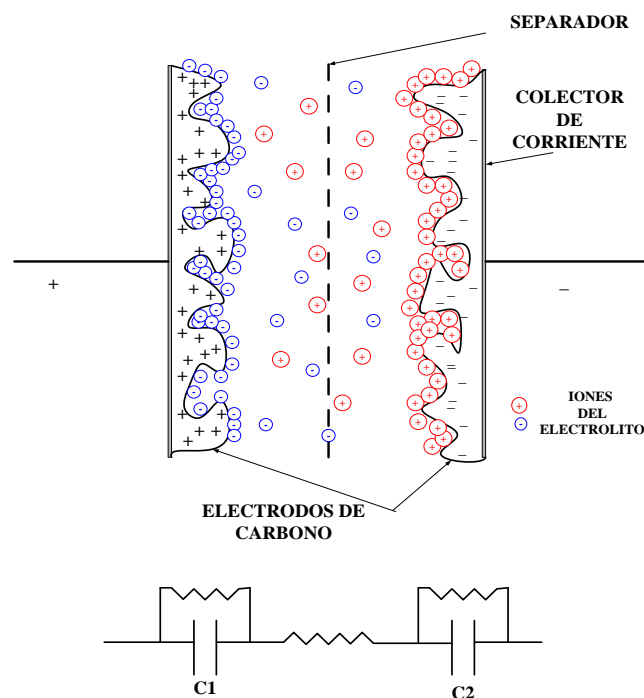


Figura 1.6. Esquema de un condensador de doble capa (EDLC) cargado²³.

El salto tecnológico de los condensadores convencionales a los supercondensadores proviene de algo tan sencillo como aumentar la superficie

específica de los electrodos (aumentar A en Ecuación 1.1) y aproximar las cargas de signo contrario hasta distancias próximas al tamaño molecular (disminuir d en Ecuación 1.1). Mediante el empleo de materiales de alta área específica, como los carbones activados para la fabricación de electrodos, es posible obtener hasta 100.000 veces más superficie específica que con un material liso, alcanzando valores que se sitúan entre los 1000-2000 m²/g. La combinación de ambos factores hace que con un supercondensador se consigan capacitancias en torno a 1 millón de veces superiores a las de un condensador convencional de tamaño y peso semejantes.

1.2.2 Formación de la doble capa eléctrica

Como se ha mostrado en la Figura 1.6, durante el proceso de carga la superficie del electrodo de carbón queda electrostáticamente cargada, de manera que los iones del electrolito de signo opuesto migran hacia la superficie del electrodo para compensar las cargas. Este proceso ocurre muy rápidamente, en el orden de 10⁻⁸ s en la interfase electrodo-electrolito²⁴, razón por la cual los supercondensadores poseen una potencia elevada. La doble capa eléctrica es un término que describe la alineación que presentan los iones en solución y las moléculas de disolvente al aproximarse a la superficie de un electrodo cargado eléctricamente, de tal forma que se presentan dos capas con polaridad distinta separadas por una distancia de orden molecular.

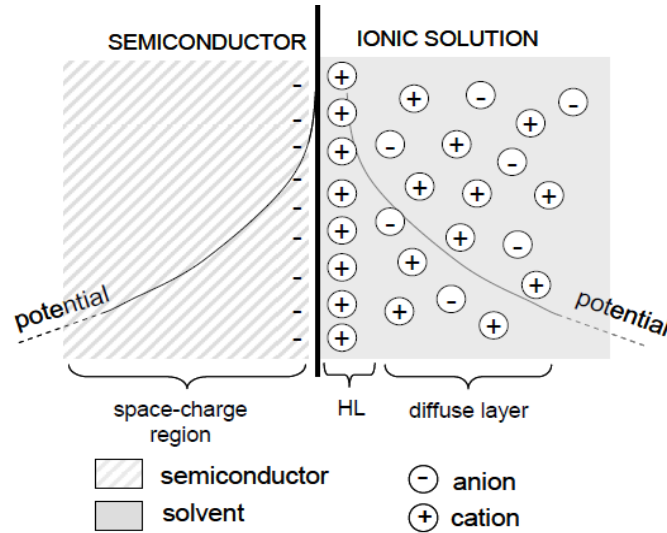


Figura 1.7. Esquema de la doble capa en la interfase semiconductor/electrolito la formación de la región de carga espacial en el electrodo y la capa de Helmholtz capa difusa en el electrolito²⁴.

Cuando se aplica un campo eléctrico, se forma una capa compacta de iones del mismo signo en el lado del electrolito, conocida como capa de “Helmholtz” (HL), a una distancia muy cercana del electrodo para balancear la carga del electrodo. A continuación se encuentra una capa difusa conocida como de “Gouy-Chapman” en la que existe un gradiente de concentración de iones (Figura 1.7) que disminuye desde la capa de Helmholtz hacia el seno de la disolución. Por tanto, la capacitancia de la doble capa en cada electrodo C_{dl} ²⁵ viene dada por la suma de las capacitancias de ambas capas conectadas en serie, según la Ecuación 1.5:

$$1/C_{dl} = 1/C_H + 1/C_{diff}$$

Ecuación 1.3

Donde C_H es la capacitancia de la capa de Helmholtz (en la interfase electrodo-primera capa de iones) y C_{diff} la capacitancia de la capa difusa de Gouy-Chapman (gradiente de concentración de iones en el electrolito). Este fenómeno no ocurre sólo en los EDLC sino también en ciertos tipos de supercondensadores (híbridos asimétricos), en los que la C_{dl} está presente sólo en uno de los dos electrodos que forman el dispositivo, como se explicará más adelante. De acuerdo al modelo de

Helmholtz para disoluciones concentradas, la C_H en cada interfase electrodo-electrolito está gobernada por la Ecuación 1.4:

$$C_H = \varepsilon_o \varepsilon A / d_{dl} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

Donde ε_o es la permitividad del vacío ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$), ε es la constante dieléctrica del electrolito, A es el área específica del electrodo y d_{dl} es el grosor de la doble capa. Como la capacitancia del electrodo es inversamente proporcional al grosor de la doble capa, que es del orden de los 10^{-10} m , y directamente proporcional al área del electrodo, que en el caso de carbones es varios cientos de $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$, la capacitancia de los condensadores de doble capa es muy superior a los condensadores convencionales. La capacitancia específica expresada en unidades de área se sitúa en torno a valores de 5-25 $\mu\text{F cm}^2$ dependiendo del material de electrodo y electrolito²⁶.

1.2.3 Energía y potencia de supercondensadores de doble capa eléctrica

Como se ha descrito previamente, los sistemas de almacenamiento se caracterizan tanto por la cantidad de energía que pueden almacenar como por la potencia máxima que suministran (Figura 1.3). En un supercondensador, dichos parámetros se calculan a partir de las siguientes ecuaciones:

$$E_{max} = 1/2 C V^2 \quad \text{Ecuación 1.5}$$

$$P_{max} = \frac{V^2}{4ESR} \quad \text{Ecuación 1.6}$$

Donde V es el potencial máximo de celda, ESR (del término en inglés *Equivalent Series Resistance*) es la resistencia en serie equivalente y C es la capacitancia. La capacitancia depende del material empleado para la fabricación de electrodos mientras que el voltaje de operación depende sobre todo del electrolito. La ESR es la suma de varias contribuciones a la resistencia del dispositivo (resistencia del electrodo, resistencia del material de electrodo-colector de corriente, resistencia del electrolito,

resistencia causada por la difusión de iones en los poros del electrodo y resistencia del separador).

Tal y como se mostraba en el diagrama de Ragone (Figura 1.3), los supercondensadores se caracterizan por poseer una potencia elevada y una densidad energía baja. Por esta razón, la mayoría de los trabajos de investigación están orientados principalmente a aumentar la energía específica, bien mediante un aumento en la capacitancia desarrollando nuevos materiales o bien mediante el incremento del voltaje de operación, utilizando electrolitos con amplia ventana de estabilidad electroquímica.

1.3 Tipos de electrolito

La elección del electrolito en cualquier tipo de supercondensador es muy importante, ya que de éste depende el voltaje máximo de operación del dispositivo y en gran medida la *ESR* y por tanto, la energía y potencia máxima de acuerdo a las Ecuaciones 1.5 y 1.6. De forma general, los electrolitos se pueden clasificar en tres tipos: electrolitos acuosos, electrolitos orgánicos y electrolitos tipo líquido iónico, los cuales se describen a continuación.

1.3.1 Electrolitos acuosos

El empleo de electrolitos acuosos, como el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el hidróxido potásico (KOH) suele restringir el voltaje de celda alrededor de 1.2 V pues a voltajes superiores ocurre la descomposición del agua²³. Sin embargo, el uso de electrolitos neutros como el sulfato sódico (Na_2SO_4) ha demostrado recientemente la posibilidad de alcanzar voltajes de operación en torno a 1.6 V debido al sobrepotencial de hidrógeno en este electrolito^{27,28}. Los valores de energía habituales para EDLCs que utilizan disolventes acuosos (generalmente muy ácidos o muy básicos) se sitúan en torno a 1-5 Wh kg⁻¹²⁹. Estos valores de energía, que son relativamente bajos, pueden venir expresados por kilo de material activo o bien por masa total de electrodo (por masa total se entiende: masa de carbón activado, masa de agente conductor y masa de aglomerante).

Por otro lado, la conductividad iónica de los electrolitos acuosos es muy superior a la de los electrolitos orgánicos y a los líquidos iónicos³⁰. Por ejemplo, para el caso

de disoluciones de ácido sulfúrico los valores se sitúan en torno a los 0.8 S cm^{-1} , mientras que para un electrolito orgánico utilizado comúnmente como el tetraetilamonio tetrafluorato (TEABF_4) en carbonato de propileno (PC), los valores son del orden de los 0.01 S cm^{-1} . La conductividad iónica está íntimamente relacionada con la resistencia en serie equivalente de la celda (*ESR*) y, por tanto, con la potencia máxima que puede suministrar el supercondensador. Además, en los electrolitos acuosos normalmente los iones son más pequeños que los de las sales utilizadas en electrolitos orgánicos, por lo que los requerimientos en cuanto al tamaño de poro de los carbones son menores en disolventes acuosos que en orgánicos. Por último, es importante mencionar que el coste de estos electrolitos es bastante inferior al de los electrolitos orgánicos y líquidos iónicos. Además, estos electrolitos son relativamente respetuosos con el medio ambiente y no se necesitan atmósferas controladas para la fabricación de este tipo de supercondensadores. Sin embargo, debido a sus bajos valores de energía, no son los más utilizados en dispositivos comerciales.

1.3.2 Electrolitos orgánicos

Los electrolitos orgánicos típicamente utilizados consisten en sales de tetraalquilamonio disueltas en disolventes orgánicos como el acetonitrilo (ACN) o carbonato de propileno (PC). Estos electrolitos permiten trabajar a voltajes máximos de $2.5\text{-}2.7 \text{ V}^{22}$ y presentan valores de energía en torno a $5\text{-}12 \text{ Wh kg}^{-129}$, siendo ésta su principal ventaja respecto a los electrolitos acuosos. Aunque la potencia de los supercondensadores pueda verse limitada debido a la menor conductividad iónica de los electrolitos orgánicos, éstos son los preferidos en la fabricación de EDLCs comerciales. Por otro lado, los electrolitos orgánicos son bastante más caros que los acuosos, ya que requieren un nivel de pureza muy elevado. Además, el proceso de fabricación de los supercondensadores también es más costoso, debido a que debe ser realizado bajo una atmósfera inerte para prevenir la contaminación con agua.

1.3.3 Electrolitos tipo líquido iónico

Los líquidos iónicos pueden definirse como sales fundidas que son líquidas a temperatura ambiente. Están compuestos únicamente por cationes y aniones generalmente grandes y asimétricos, cuya naturaleza química determina las propiedades físicas y químicas del líquido iónico. Debido al carácter iónico de los enlaces presentes,

los líquidos iónicos poseen una presión de vapor baja y son considerados como disolventes no volátiles. Además se mantienen en estado líquido en un amplio de temperaturas y son estables tanto térmica como electroquímicamente presentando una alta conductividad iónica^{31,32}.

La conductividad de estos electrolitos, así como el resto de sus propiedades, depende de la química de los iones que componen el líquido iónico en cuestión. De hecho, la enorme variedad de cationes y aniones que pueden formar parte de un líquido iónico hace sea posible “diseñar” líquidos iónicos “a la medida” con propiedades adecuadas para cada aplicación en particular. Típicamente, a temperatura ambiente presentan una conductividad en el rango de 0.1-14 mS cm⁻¹, dos órdenes de magnitud inferior con respecto a electrolitos acuosos (400-700 mS cm⁻¹), mientras que comparados con electrolitos orgánicos esta diferencia no es tan grande (sales de tetraalquilamonio en acetonitrilo, 60 mS cm⁻¹ y en carbonato de propileno 10 mS cm⁻¹). Sin embargo, cuando se incrementa la temperatura a 60-80°C la conductividad alcanza valores de 20-30 mS cm⁻¹ situándose en el mismo orden que los disolventes orgánicos³².

Los líquidos iónicos presentan una amplia ventana de estabilidad electroquímica que en algunos casos supera los 5 V en carbón vítreo (*glassy carbon*^{33,34}) y que los convierte en electrolitos resistentes a la oxidación y a la reducción. Esta propiedad, junto con su elevada conductividad, hace que los líquidos iónicos hayan despertado un gran interés en muchos ámbitos de la electroquímica.

En particular, los líquidos iónicos se están investigando como electrolitos en supercondensadores debido a que permiten trabajar a voltajes máximos que se sitúan en torno a 3.5 V³⁵. Como se ha comentado anteriormente, esto es importante porque se consigue aumentar la energía del supercondensador de forma significativa (Ecuación 1.5). Además, estos electrolitos permiten desarrollar EDLCs libres de disolventes orgánicos tóxicos e inflamables. Adicionalmente, son capaces de operar de manera segura a altas temperaturas, lo cual no es posible con los supercondensadores comerciales disponibles actualmente.

La principal desventaja es el precio de estos electrolitos, que son considerablemente más caros que los electrolitos orgánicos, y la necesidad de

trabajar en atmósfera inerte, por lo que los supercondensadores basados en líquidos iónicos están aún lejos de ser comercializados.

1.4 Tipos de materiales de carbono para electrodos

Los materiales de carbono, en especial los carbones activados, se han convertido actualmente en los materiales más empleados en la fabricación de electrodos para supercondensadores, lo cual se debe a la combinación de una serie de propiedades físicas y químicas, las cuales se enumeran a continuación:

- Alta conductividad eléctrica
- Alta área superficial
- Buena resistencia a la corrosión
- Estabilidad térmica
- Bajo coste

En términos generales, las dos primeras propiedades son críticas para la construcción de electrodos para supercondensadores, ya que la elevada conductividad eléctrica ayudará a reducir la ESR del dispositivo y cuanto mayor sea el área superficial mayor será la capacitancia²³.

Los electrodos de carbón se preparan normalmente a partir de un tipo de carbón mayoritario que será el material activo y que suele mezclarse con otros componentes o aditivos en menor proporción. Comúnmente se utilizan como aditivos el negro de carbono para aumentar la conductividad eléctrica del electrodo y un polímero que actúa como aglomerante y confiere estabilidad mecánica al electrodo. Los polímeros que se utilizan normalmente en la preparación de electrodos son el politetrafluoroetileno (PTFE) y el fluoropolivinildieno (PVDF). El electrodo de carbón se deposita mediante diferentes técnicas sobre un colector de corriente que puede ser de diferentes materiales (acero inoxidable, aluminio, níquel, etc) y diversas formas (lámina, malla, espuma, etc). La resistencia del electrodo es una combinación de la resistencia intrínseca del carbón, de las contribuciones interpartícula y la resistencia material-colector de corriente.

Dentro de los materiales de carbón investigados como materiales activos en electrodos para supercondensadores se encuentran los carbones activados, los aerogeles

de carbón, las fibras de carbón, los nanotubos de carbono y los carbones derivados de carburos. A continuación se mencionarán algunos aspectos relevantes de cada uno de ellos.

1.4.1 Carbones activados

Los carbones activos o activados son los materiales más utilizados para la fabricación de electrodos en supercondensadores de doble capa debido a que tienen un precio asequible y elevada superficie específica ($\sim 1000\text{-}2000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$).

Los carbones activados se obtienen por un proceso de carbonización o pirólisis a partir de diversas materias primas como virutas de madera, carbón vegetal, cáscara de coco, etc. Posteriormente se someten a un proceso de activación que puede ser físico o químico y que da lugar a un aumento de la superficie específica del carbón. Variando el precursor del carbón y las condiciones de activación se obtienen carbones con distintas porosidades. En el caso de activación física, la carbonización de las materias primas se lleva a cabo a $400\text{-}600^\circ\text{C}$, aunque se recomienda completar el proceso de activación lo antes posible a temperaturas más altas ($800\text{-}1100^\circ\text{C}$) para que el proceso de activación sea más efectivo. Los gases empleados en la activación física suelen ser gases oxidantes como el vapor de agua, dióxido de carbono, aire o una mezcla de éstos. Esta atmósfera oxidante aumenta el volumen de poro y el área específica del material mediante la carbonización controlada del material. La elección de los parámetros de la activación tales como temperatura, tiempo y tipo de gas oxidante permiten cierto control de la porosidad³⁶.

En el caso de la activación química, el proceso se lleva a cabo a $400\text{-}700^\circ\text{C}$ y se trata la materia prima con un agente deshidratante. Los reactivos más ampliamente utilizados son el ácido fosfórico, cloruro de cinc e hidróxido de potasio³⁷. El producto pirolizado se enfría y se lava para eliminar el agente deshidratante. El tamaño de poro en el producto final de carbón está determinado en gran medida por el grado de impregnación.

La cantidad y la naturaleza química de los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón dependen de los precursores utilizados para la síntesis y posterior activación del carbón. Como se verá más adelante, la química superficial de

los carbones afecta a las propiedades electroquímicas de los mismos mediante fenómenos como la pseudocapacitancia.

1.4.2 Negros de carbono

Se obtienen por combustión parcial o por descomposición térmica de hidrocarburos en fase gas^{38,39}. Se caracterizan por tener una alta conductividad ($\approx 10^{-1}$ - 10^{-2} ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹), una estructura con porosidad abierta, un tamaño de partícula pequeño y una superficie libre de oxígeno. Aunque presentan alta conductividad eléctrica tienen un área superficial baja (50 - $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), razón por la cual no se utilizan como material activo en los supercondensadores sino como aditivos conductores en electrodos tanto de baterías como de supercondensadores^{40,41}.

1.4.3 Aerogeles de carbono

Los aerogeles de carbono son materiales muy porosos preparados por pirólisis de aerogeles orgánicos. Se sintetizan normalmente a partir de la policondensación de resorcinol y formaldeído mediante un proceso sol-gel seguido de pirólisis⁴². Variando las condiciones del proceso sol-gel, se puede controlar la densidad así como la forma y tamaño del poro. La matriz del aerogel está compuesta por partículas coloidales de carbón interconectadas o cadenas poliméricas. Tras el proceso de pirólisis, el área superficial del aerogel resultante es mayor que la de muchos carbones activados, alcanzando los $2800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en algunos casos⁴³.

1.4.4 Fibras de carbono

Las fibras de carbono comerciales se fabrican normalmente por termosellado de materiales orgánicos como celulosa, resinas o poliacrilonitrilo (PAN). Las fibras de carbón en forma de tela son comerciales y comparadas con electrodos preparados a partir de carbón en polvo, presentan la ventaja de una elevada conductividad eléctrica y un procesado más sencillo. Sin embargo, presentan un área superficial baja⁴⁴ en comparación con los carbones activados y su coste suele ser más elevado²³.

1.4.5 Nanotubos de carbono y grafeno

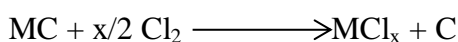
Los nanotubos de carbono se obtienen a partir de la descomposición catalítica de ciertos hidrocarburos. Mediante una cuidadosa manipulación de varios parámetros es

posible producir nanoestructuras en conformaciones variadas y controlar su orden cristalino. Hay un interés considerable en la aplicación de nanotubos de carbono, (del inglés *Carbon Nano Tubes*), como materiales de electrodo en otros dispositivos de almacenamiento de energía^{45,46}. La morfología de estos ofrece una combinación ideal de baja resistividad y alta porosidad en una estructura accesible.

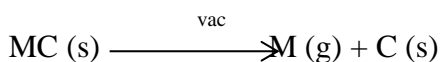
Recientemente, el descubrimiento del grafeno ha despertado un gran interés debido a sus propiedades. El grafeno es una estructura nanométrica bidimensional de átomos de carbono fuertemente cohesionados en una superficie uniforme, ligeramente plana con ondulaciones, de un átomo de espesor, con una apariencia semejante a una capa de panal de abejas, debido a su configuración atómica hexagonal⁴⁷. De este arreglo peculiar se desprenden sus propiedades: tiene una elevada área superficial teórica ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), una movilidad de portadores de carga de $\sim 200000 \text{ cm}^2 \text{ V/s}$ ⁴⁸ y una conductividad térmica de $\sim 5000 \text{ W/mK}$ ⁴⁹.

1.4.6 Carbones derivados de carburos (CDCs)

En general, un carbón derivado de carburo, CDC (del término en inglés *Carbide Derived Carbon*) se sintetiza mediante la extracción del metal del precursor del carburo. Los métodos más ampliamente utilizados para la producción de CDCs son la cloración a alta temperatura⁵⁰ y la descomposición a vacío⁵¹.



Método de cloración



Descomposición a vacío

Han sido muchos los carburos metálicos que han sido utilizados para producir CDCs, desde carburos ternarios a carburos más sencillos como Fe_3C , ZrC , SiC and Mo_2C .

Una de las principales ventajas de utilizar los CDCs frente a los carbones activados como materiales para la fabricación de electrodos en supercondensadores^{52–55}, es que tanto el diámetro de poro⁵⁶ como los grupos

funcionales presentes en la superficie del carbón se pueden controlar con relativa facilidad. El tamaño de poro de un CDC puede diseñarse mediante la selección de un carburo determinado, variando la temperatura de síntesis o realizando un post-tratamiento en atmósferas oxidantes. Sin embargo, el precio de estos materiales es mucho más elevado que el de los carbones activados lo cual limita su aplicación industrial.

1.5 Porosidad del carbón y química superficial

La capacitancia de un material carbonoso está influenciada por la porosidad del carbón y también por los grupos funcionales presentes en su superficie. La IUPAC clasifica los poros en función de su tamaño distinguiendo entre macroporos (poros mayores de 50 nm), mesoporos (poros entre 2-50 nm) y microporos (poros menores de 2 nm). A su vez los poros pueden clasificarse según su geometría distinguiéndose los poros cilíndricos y los poros en forma de rendija.

En el proceso de carga, la formación de la doble capa implica que los iones de signo opuesto del electrolito se aproximen a los poros de carbón para compensar la carga en la superficie del mismo. Sin embargo, no todos los poros tienen por qué ser accesibles al electrolito, especialmente en el caso de que los iones sean de mayor tamaño que el propio poro. Conviene definir, por lo tanto, el área superficial “efectiva” como el área superficial accesible a los iones del electrolito y que va a contribuir a la formación de la doble capa. En general, para los electrolitos ácidos la capacitancia suele ser más alta que para electrolitos orgánicos debido al menor tamaño de los iones del electrolito los cuales son accesibles a poros más pequeños en comparación con un electrolito orgánico con iones de un tamaño considerablemente mayor.

Existe un gran debate en cuanto a definir cuál es el menor tamaño de poro accesible que da lugar a una mayor capacitancia en un determinado electrolito. Algunos autores sugieren que los poros pequeños (~ 0.7 nm) son accesibles incluso para electrolitos orgánicos debido al campo eléctrico impuesto por la polarización del electrodo que induce la desolvatación y distorsión de iones^{57,58}. En este sentido, existen estudios donde se afirma que, en el caso de líquidos iónicos, un tamaño de poro prácticamente igual al tamaño de los iones del electrolito da lugar a los valores de capacitancia más

elevados⁵⁹. Por otro lado, otros autores señalan que la presencia de poros muy pequeños no siempre lleva asociada una elevada capacidad de carga, puesto que poros de tamaño tan pequeños pueden suponer un obstáculo para que tenga lugar una rápida difusión y adsorción de los iones de electrolito^{60,61}. Estos autores apuntan que una porosidad adecuada podría consistir en una red de mesoporos interconectados. Los mesoporos, al ser de mayor tamaño, facilitan el movimiento de los iones de electrolito, dando lugar a un dispositivo electroquímico con mejores prestaciones, especialmente en aplicaciones que requieren elevada potencia y gran rapidez de carga y descarga⁶²⁻⁶⁵.

Además de las propiedades texturales, los grupos funcionales superficiales tienen un papel importante en la respuesta capacitiva del carbón, que puede aumentarse debido a las reacciones de carácter faradaico que dan lugar al fenómeno pseudocapacitivo²³. Por ejemplo, en el caso de grupos funcionales superficiales oxigenados, la reacción reversible hidroquinona/quinona es responsable de la mayoría de los fenómenos pseudocapacitivos en carbones⁷. Además, los grupos superficiales basados en nitrógeno y oxígeno, que son hidrofílicos, pueden aumentar la capacitancia del carbón al incrementar la mojabilidad en electrolitos acuosos⁶⁶. Sin embargo, la presencia de estas funcionalidades puede tener un efecto negativo en la durabilidad del dispositivo, al estar involucrados procesos que no son puramente electrostáticos. Estos grupos funcionales se localizan normalmente en los bordes de los planos gráficos donde la reactividad de los átomos de carbono con valencias insaturadas es mayor que en los sitios centrales como se muestra en la Figura 1.8.

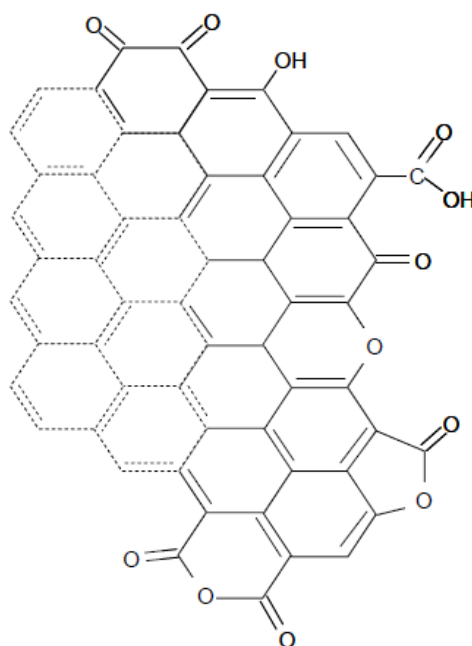


Figura 1.8. Ejemplo de grupos funcionales localizados en los bordes de un plano de grafeno en un carbón de alta área superficial⁶⁷.

Los grupos funcionales más comunes son aquellos con heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, azufre e hidrógeno. Estos grupos provienen de los precursores del carbón y son el resultado de una carbonización incompleta, aunque también pueden ser incorporados durante el proceso de activación. El proceso de activación llevado a cabo en una atmósfera oxidante se puede utilizar para aumentar la concentración de grupos superficiales oxigenados, como carboxilos, carbonilos, fenoles, quinonas o lactonas, mientras que el tratamiento térmico bajo atmósfera inerte se puede utilizar para eliminar estas funcionalidades⁶⁸.

1.6 Pseudocondensadores

A diferencia de los condensadores de doble capa eléctrica, los pseudocondensadores almacenan carga mediante procesos faradaicos de transferencia de carga que tienen lugar en la interfase electrodo-electrolito⁶⁹. El hecho de que la carga no se acumule únicamente de manera electrostática hace que, en lugar del término capacitancia, se emplee el de pseudocapacitancia.

Estos procesos electroquímicos faradaicos incluyen la transferencia de electrones en la superficie del electrodo. De manera similar a la carga y descarga de baterías, la carga transferida en estas reacciones depende del voltaje de las especies que sufren la oxidación-reducción⁷, por lo que estos procesos pueden dar lugar a pseudocondensadores con mayores capacitancias y densidades de energía que los EDLCs.

Dentro de los materiales utilizados como electrodos en pseudocondensadores se distinguen mayoritariamente dos tipos: óxidos metálicos y polímeros conductores. Recientemente, también se están investigando pseudocondensadores en los que los materiales de electrodo son carbones modificados con moléculas orgánicas con capacidad redox. Las propiedades fundamentales de los materiales utilizados en pseudocondensadores se detallan a continuación.

1.6.1 Óxidos metálicos

Estos materiales presentan bajas conductividades eléctricas pero son capaces de proporcionar valores altos de capacitancia. El más extensamente investigado ha sido el óxido de rutenio (RuO_2) por ser el que, hasta ahora, ha dado mejores resultados. Por ejemplo, Zheng et al. investigaron el óxido de rutenio hidratado obteniendo la capacitancia específica más alta hasta la fecha (720 F g^{-1})⁷⁰. No obstante, este óxido posee una gran limitación, ya que tiene un precio muy elevado y al mismo tiempo es muy tóxico. Debido a estas limitaciones, las investigaciones recientes se han centrado en el óxido de manganeso^{71,72} y el óxido de níquel⁷³⁻⁷⁵ que, aunque no han logrado aún competir con el primero en términos de prestaciones electroquímicas (debido entre otras cosas a su baja conductividad eléctrica), permiten reducir los costes de producción de manera considerable. Todos estos óxidos metálicos operan en electrolito acuoso, (pues sólo sufren la reacción redox en presencia de protones), lo cual limita el voltaje de operación y con ello la energía⁷⁶.

1.6.2 Polímeros conductores

Los polímeros conductores poseen enlaces conjugados a lo largo de la cadena principal, lo cual les confiere cierta conductividad que puede ser incrementada en presencia de especies dopantes. Son polímeros con diferencias de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción (band gaps) relativamente bajas (1-3 eV)

en comparación a los polímeros convencionales (10 eV). El proceso de dopaje y desdopaje está asociado con la inserción-eliminación de los contraiones del electrolito⁷⁷. electrolito⁷⁷.

Estos materiales son capaces de proporcionar valores altos de capacitancia dado que el proceso de transferencia de carga involucra a la totalidad del material polimérico y no sólo a su superficie. A su vez, su naturaleza plástica facilita su procesamiento en forma de películas finas y minimiza que el estrés mecánico derivado de los cambios volumétricos por la inserción y eliminación de iones afecte en exceso al tiempo de vida del dispositivo final⁷⁸. Por otro lado, estos polímeros son más económicos que algunos de los óxidos metálicos más utilizados en pseudocondensadores. Hasta ahora los polímeros más estudiados para ser utilizados en pseudocondensadores son el polipirrol⁷⁹ y la polianilina⁸⁰ en electrolito acuoso y los derivados del politiofeno⁸¹ en electrolito orgánico.

1.6.3 Moléculas orgánicas con propiedades redox

Además de los polímeros conductores, moléculas orgánicas como las quinonas^{82,83} han sido objeto de estudio debido a sus propiedades redox reversibles. Diferentes tipos de carbón han sido modificados anclando estas moléculas con el objetivo de aumentar significativamente la capacitancia específica y con ello la densidad de energía^{84,85}. La ventaja de incorporar quinonas a los electrodos de carbón es que se dispone de un material compuesto. De esta manera, el material carbonoso proporciona conductividad al electrodo y origina el almacenamiento de la doble capa mientras que la quinona presenta una reacción redox muy reversible con su correspondiente contribución pseudocapacitiva. Por tanto el electrodo presenta dos contribuciones: la capacitancia debida a la doble capa y la pseudocapacitancia debida al par redox⁸³.

1.7 Supercondensadores híbridos

Los supercondensadores híbridos tratan de aprovechar las ventajas de los EDLCs y pseudocondensadores y minimizar sus desventajas para obtener mejores rendimientos. Para ello utilizan procesos tanto faradaicos como no faradaicos para almacenar carga, por lo que alcanzan densidades de energía mayores que los EDLCs. Según los materiales utilizados en los electrodos así como los mecanismos de almacenamiento de

carga que tienen lugar en el dispositivo, los supercondensadores híbridos se clasifican en híbridos asimétricos e híbridos tipo batería.

1.7.1 Híbridos asimétricos

Los híbridos asimétricos (también denominados simplemente “híbridos”) se componen de un electrodo que almacena carga mediante procesos faradaicos y otro que lo hace mediante procesos electrostáticos. Es decir, uno de los electrodos estará formado por un material carbonoso de alta superficie específica, mientras que el otro será de tipo pseudocapacitivo, por ejemplo un óxido de un metal de transición como el MnO_2 ⁸⁶⁻⁹⁰ o un polímero conductor como la polianilina (PANI)⁹¹. El electrodo pseudocapacitivo suele ser un material compuesto, es decir el MnO_2 o el polímero en cuestión están generalmente mezclados con un material carbonoso para mejorar la conductividad y el área superficial del electrodo.

La ventaja de estos dispositivos es que, debido a la utilización de un material pseudocapacitivo, la capacitancia de celda es de dos a cuatro veces mayor que la de un EDLC. Además, si se realiza un diseño asimétrico del sistema empleando diferente masa para electrodos positivo y negativo, es posible utilizar la totalidad de la ventana de estabilidad del electrolito, con el electrodo basado en carbón activado operando a potenciales negativos y el electrodo basado en MnO_2 operando a potenciales positivos, tal y como se esquematiza en la Figura 1.9. En este caso se garantiza que los electrodos individuales no operen fuera de sus ventanas de potencial respectivas, consiguiéndose de esta forma un correcto funcionamiento del dispositivo⁹⁰.

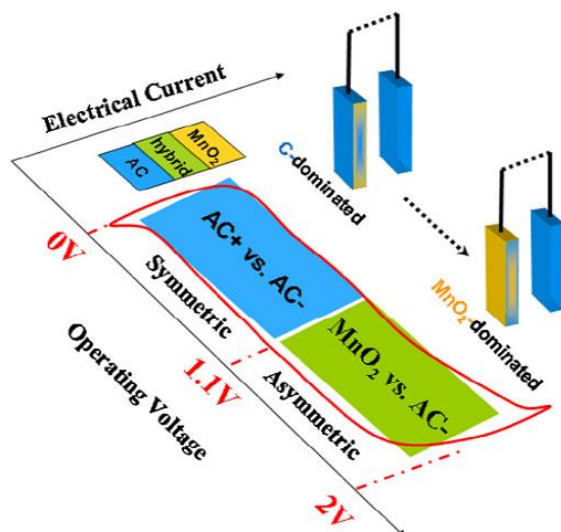


Figura 1.9. Esquema de funcionamiento de un supercondensador asimétrico⁹².

Otro ejemplo son los supercondensadores que utilizan carbón activado en un electrodo y PbO_2 o NiOOH en el otro, utilizando electrolito ácido o alcalino respectivamente. Variantes comerciales de ambos diseños^{93,94} han sido desarrolladas para algunos nichos de aplicación. Las energías específicas típicas para estos dispositivos se sitúan en el rango de $8\text{--}10 \text{ Wh kg}^{-1}$ para los supercondensadores basados en NiOOH y en 25 Wh kg^{-1} para los supercondensadores basados en PbO_2 , valores muy superiores a los EDLCs en medio acuoso con $1\text{--}5 \text{ Wh kg}^{-190}$.

El mayor inconveniente es que, puesto que hay reacciones de oxidación-reducción involucradas, el tiempo de vida se reduce a unos pocos miles de ciclos e incluso a sólo unos centenares de ciclos dependiendo del óxido, el electrolito y el carbón usados.

1.7.2 Híbridos tipo batería

Son muy similares a los híbridos asimétricos, con la diferencia de que el “tipo batería” presenta procesos de inserción y desinserción de cationes (principalmente Li^+) en uno de los electrodos. El otro electrodo es un electrodo carbonoso donde el mecanismo de almacenamiento es puramente electrostático. La mayor ventaja de estos sistemas es de nuevo la alta densidad de energía, debida fundamentalmente a los altos voltajes de operación de estos dispositivos.

Un ejemplo son los condensadores de carbones activos en un electrodo y titanato de litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) en el otro, que al utilizar electrolitos orgánicos alcanzan ventanas de

potencial de 3 V⁹⁵. Se han construido prototipos de este supercondensador con capacitancias de 500 F y un peso de 43 g, con energías de 10.4 Wh kg⁻¹ y densidades potencia de 793 W kg⁻¹⁹⁶.

Esta combinación de electrodos ofrece la posibilidad de disponer de un almacenamiento pseudocapacitivo-faradaico y de operar a altos voltajes pues utilizan electrolitos orgánicos o líquidos iónicos. Por lo tanto, la principal ventaja de esta tecnología tiene que ver con la elevada densidad de energía mientras que su principal inconveniente es de nuevo la menor vida útil y la menor potencia específica en comparación con los EDLCs.

1.8 Tipos de supercondensadores comerciales

Los supercondensadores se comercializan en forma de celdas o de módulos. Un *módulo* está formado por un conjunto de *celdas* conectadas en serie o en paralelo (dependiendo de la aplicación) que permite aumentar el voltaje o la capacitancia respectivamente.

La Tabla 1.1 muestra un listado con los principales fabricantes de supercondensadores, señalando el tipo de supercondensador comercializado, el voltaje de operación, la capacitancia, la energía específica y la potencia máxima.

Tabla 1.1. Datos característicos de celdas de supercondensadores comerciales^{11,97}.

Fabricante (País)	Tipo de SC	V(V)	C (F)	Peso (kg)	E _{max} (Wh kg ⁻¹)	P _{max} (kW kg ⁻¹)
Maxwell (USA)	EDLC	2.7	3000	0.51	4.5	1.8
Nippon Chemicon(Japón)	EDLC	2.5	1100	0.28	2.8	0.7
Batscap (Francia)	EDLC	2.7	2680	0.50	4.2	2.1
Nesscap (Corea)	EDLC	2.7	3640	0.65	4.2	0.93
Nesscap (Corea)	Pseudocondensador	2.3	300	0.025	8.73	-----
Skeleton Technologies (Estonia)	EDLC	2.85	350	0.07	4	2.7
Ioxus (USA)	EDLC	2.7	3000	0.51	4.3	1.7
Yunasko (Ucrania)	EDLC	2.75	1275	0.22	4.55	8.7
Yunasko (Ucrania)	Híbrido	2.8	5200	0.068	30	3.4
ELTON (Rusia)	Híbrido asimétrico	1.3	6000	0.7	6.5	----
JM Energy-JSR Micro (Japón-USA) “ULTIMO”	Híbrido tipo batería	3.8	1100	0.145	10.0	1.3

La mayoría de los EDLC comerciales utilizan electrolito orgánico por lo que el voltaje se eleva a 2.5-2.85 V. Comparando los EDLC de mayor peso (unos 0.5 kg) se puede observar que Maxwell, Batscap, Nesscap e Ioxus ofrecen dispositivos con unas prestaciones semejantes en cuanto a capacitancia, energía y potencia con valores medios de 3000 F, 4.5 Wh kg⁻¹ y 1.8 kW kg⁻¹ respectivamente. En cuanto a los dispositivos de menor peso (0.22-0.28 kg) se puede observar que el supercondensador de Yunasko muestra mejores prestaciones en cuanto a energía y sobre todo potencia que el supercondensador de Nippon Chemicon. Esto puede ser debido posiblemente al uso del acetonitrilo en lugar de carbonato de propileno y a la baja resistencia de los electrodos fabricados por Yunasko.

En cuanto a los supercondensadores híbridos, las diferencias entre el híbrido asimétrico y el tipo batería son claras. Aunque los dispositivos tienen pesos muy diferentes, la mayor energía del dispositivo tipo batería es evidente, alcanzando los 10 Wh kg⁻¹ frente a los 6.5 Wh kg⁻¹ del dispositivo asimétrico. La principal razón se debe al uso de electrolitos orgánicos que permiten elevar el voltaje de operación con respecto a los dispositivos híbridos de tipo asimétrico que utilizan, en este caso, óxidos metálicos y limitan el voltaje de operación debido al uso de electrolitos acuosos. El

supercondensador “ULTIMO” ha sido lanzado al mercado por las compañías JSR Micro y JM Energy y utiliza un electrodo de intercalación basado en litio mientras que el supercondensador de ELTON utiliza un electrodo basado en hidróxido de níquel. Un caso particular son los supercondensadores híbridos de Yunasko, que a pesar de utilizar carbón activado y un óxido metálico en ambos electrodos, permiten voltajes de operación moderados (2.8 V) alcanzando valores de energía y potencia tan altos como 30 Wh kg^{-1} y 3.4 kW kg^{-1} , respectivamente.

En definitiva, las energías más elevadas se consiguen con supercondensadores híbridos, debido a la alta capacitancia en el caso de híbridos asimétricos (supercondensador de ELTON) y debido al elevado voltaje en el caso de los tipos batería (supercondensador de JSR Micro y JM Energy). La razón por la cual los híbridos tipo batería presentan voltajes elevados se debe a que el litio se intercala a voltajes superiores a 3 V. Sin embargo, los valores de potencia son en general más bajos con respecto a los EDLC, así como el número de ciclos de carga y descarga que pueden soportar, como se ha comentado en las secciones precedentes.

1.9 Reto principal: aumentar la densidad de energía

Cuando se selecciona un sistema de almacenamiento para una aplicación particular, se tienen en cuenta una serie de factores tales como (1) características físicas y comportamiento, (2) integración del sistema y control, (3) vida útil, durabilidad y seguridad y (4) tecnologías competidoras. El factor más débil en supercondensadores es la densidad de energía (Wh kg^{-1} , Wh L^{-1}). Aumentar la densidad de energía (sin perder sus buenas características en cuanto a potencia específica y número de ciclos de carga/descarga) es un reto crítico para casi todas las aplicaciones potenciales de los supercondensadores.

Las posibles estrategias para aumentar la densidad de energía en estos dispositivos son: el aumento de la capacitancia y el aumento del voltaje máximo de operación.

Aumento de la capacitancia. En este sentido se están desarrollando por un lado materiales de carbono con un balance entre una elevada conductividad, alta área superficial así como una estructura de poro controlada. Por ello, diversos trabajos de investigación están orientados al diseño de supercondensadores basados en nanomateriales carbonosos (grafeno, CNTs, etc) o en carbones de porosidad muy

controlada (CDCs). Por otro lado, se están estudiando supercondensadores que combinan la capacitancia de la doble capa electroquímica bien con la aportación de procesos de intercambio de electrones o bien mediante la inserción de iones en la superficie de los electrodos. En un caso se trata de polímeros conductores, óxidos metálicos o moléculas redox (quinonas) con comportamiento pseudocapacitivo (supercondensadores híbridos asimétricos) y en el otro, se intenta reproducir el comportamiento de electrodos de baterías de ión litio con inserción de iones Li^+ , Na^+ o Mg^{2+} (supercondensadores híbridos tipo batería).

La Figura 1.10 muestra los valores de densidad de energía y densidad de potencia esperados para las tecnologías de supercondensadores en fase de desarrollo que utilizan este tipo de materiales (supercondensadores híbridos tanto acuosos como no acuosos) en comparación con los supercondensadores de doble capa (EDLCs) mucho más establecidos comercialmente.

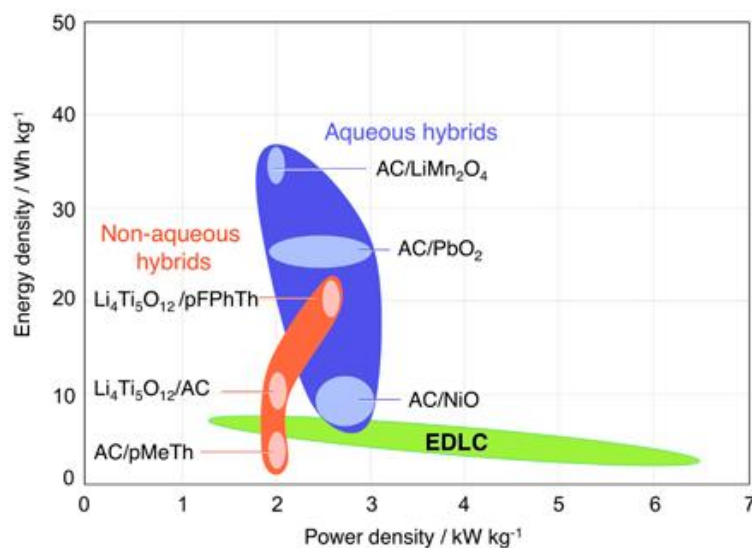


Figura 1.10. Diagrama de Ragone para las distintas tecnologías de supercondensadores⁹⁸.

Como se puede observar los supercondensadores híbridos muestran los valores más altos de energía, por lo que esta tecnología se perfila como una alternativa prometedora para mejorar la densidad de energía de los supercondensadores actuales. Sin embargo, tendrían la desventaja de una menor densidad de potencia junto con una durabilidad menor.

Aumento del voltaje máximo de operación. Para este fin se están utilizando dos estrategias: la búsqueda de electrolitos electroquímicamente más estables con ventanas de estabilidad más anchas y la optimización en el diseño del supercondensador.

- 1) ***Electrolitos estables electroquímicamente.*** En cuanto al uso de nuevos electrolitos, se están estudiando diversos tipos de líquidos iónicos^{99–105} que presentan ventanas de estabilidad electroquímica que se sitúan en torno a 3.5 V. Este potencial es muy superior al que proporcionan los electrolitos acuosos (que no superan 1,5 – 1,6 voltios en los mejores casos²⁷) o los electrolitos orgánicos habituales (limitados a 2,5 – 2,7 voltios). No obstante, la menor conductividad iónica de los líquidos iónicos da lugar a dispositivos con menor densidad de potencia que en el caso de electrolitos convencionales. Por este motivo también ha sido propuesta la utilización de mezclas de líquidos iónicos y electrolitos orgánicos^{103,106}. Al añadir una proporción de disolvente orgánico al líquido iónico, se consigue aumentar la conductividad iónica del electrolito. De esta manera se pueden conseguir potencias superiores respecto a los dispositivos que operan en líquido iónico puro.
- 2) ***Optimización en el diseño.*** Por otro lado, la estrategia de utilizar diseños asimétricos empleando diferente masa para cada uno de los electrodos tiene la ventaja de que se puede utilizar una ventana de estabilidad electroquímica mayor (lo cual se traduce en un voltaje de operación más alto) que si se utilizaran electrodos con la misma masa^{35,107–109}. En cuanto a EDLCs con diseños asimétricos, se han investigado fundamentalmente aquellos donde se emplean distintos materiales para electrodo positivo y negativo: por ejemplo un electrodo de carbón activado y otro de grafito^{110,111}, electrodos con carbones de diferente tamaño de poro¹¹² o electrodos con carbones que incorporen grupos funcionales superficiales diferentes¹¹³. Sin embargo, sólo recientemente se han estudiado EDLCs asimétricos que utilizan electrodos con el mismo material pero diferente masa^{35,107–109}.

La creciente mejora en la investigación de nuevos materiales, electrolitos y diseño de dispositivos ha permitido el desarrollo de diferentes tecnologías de supercondensadores que auguran valores prometedores de energía y potencia. Aunque se describirá con detalle en posteriores apartados, conviene mencionar aquí que algunas de las estrategias arriba descritas para afrontar el reto del aumento de la

energía han sido exploradas a lo largo de esta tesis doctoral. En particular, aquellas estrategias basadas en el aumento del voltaje de operación, tanto mediante la utilización de electrolitos electroquímicamente más estables basados en líquidos iónicos iónicos como mediante la optimización de sistemas asimétricos, han sido investigadas en profundidad. Además, la presente investigación se ha completado con la utilización combinada de ambas estrategias mediante el diseño de supercondensadores asimétricos que utilizan electrolitos estables basados en líquidos iónicos.

Capítulo 2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo de investigación consiste en profundizar en el conocimiento de supercondensadores de doble capa eléctrica basados en electrodos de carbón, con la finalidad de mejorar su comportamiento electroquímico en términos de densidad de energía y manteniendo valores adecuados de capacitancia, potencia y ciclabilidad.

Para alcanzar este objetivo principal, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Establecer la influencia de las propiedades texturales y de la química superficial de diferentes carbones en el comportamiento electroquímico de los mismos cuando se utilizan como electrodos para supercondensadores.
- Seleccionar el carbón más adecuado para fabricación de electrodos para supercondensadores que hayan de responder a los requerimientos de potencia y energía específica, de ciclabilidad y de compatibilidad con distintos electrolitos.
- Investigar el papel de diferentes electrolitos, incluyendo acuosos, orgánicos y de tipo líquido iónico, en el comportamiento electroquímico de distintos electrodos.
- Aumentar la energía específica de supercondensadores con electrolitos acuosos capaces de operar a voltajes superiores mediante la utilización de la estrategia del balance de masas activas de los electrodos.
- Aumentar la energía específica de supercondensadores mediante la utilización de electrolitos electroquímicamente estables basados en líquidos iónicos y de electrodos compatibles con dichos electrolitos.
- Aumentar la energía específica de supercondensadores mediante la combinación de las dos estrategias ya mencionadas; la utilización de electrolitos electroquímicamente estables basados en líquidos iónicos y la utilización del balance de masa para el diseño de supercondensadores asimétricos.

Capítulo 3. Experimental

En la realización de este trabajo se utilizaron diferentes tipos de carbones activados para la preparación de electrodos. A continuación se describen los materiales y métodos utilizados para la preparación de electrodos así como los electrolitos empleados. Además se describen los métodos utilizados para la caracterización textural y fisicoquímica de los carbones. Por último, se detallan los ensayos de caracterización electroquímica llevados a cabo para los diferentes electrodos y supercondensadores.

3.1 Materiales

Electrodos

Para la elaboración de electrodos, se utilizaron diversos tipos de carbones activados y carbones derivados de carburos (CDCs) como materiales activos. Además, también se utilizó negro de carbono para aumentar la conductividad, politetrafluoroetileno (PTFE) como aglomerante e isopropanol para la homogenización de la masa electródica. La Tabla 3.1 muestra un listado de los materiales utilizados y sus proveedores. El colector de corriente utilizado fue una malla de acero inoxidable 304 de dos espesores diferentes (500 y 100 μm , Goodfellow).

Tabla 3.1. Materiales utilizados para la preparación de electrodos.

Carbón	Agente conductor	Aglomerante	Disolvente
Vulcan (Cabot)	Negro de carbono 99.9+ % (Alfa Aesar)	Politetrafluoroet ileno (PTFE) (dispersión 60 wt% en agua) (Sigma Aldrich)	Isopropanol ($\geq 99.5\%$ (Scharlau)
Picatif (Pica)			
Zcarbon (ApowercapTechnologies)			
Tcarbon (ApowercapTechnologies)			
CDC1 (Skeleton Technologies)			
CDC2 (Skeleton Technologies)			
CDC4 (Skeleton Technologies)			
YECA (Fuzhou Yihuan Carbon)			

Electrolitos

Los reactivos utilizados para la preparación de los diversos electrolitos utilizados en esta tesis doctoral se recogen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Reactivos utilizados para la preparación de electrolitos.

Reactivo/Proveedor	Pureza (%)
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)/ Scharlau	98
Sulfato potásico (K ₂ SO ₄)/ Sigma Aldrich	99
Acetonitrilo (ACN)/ Sigma Aldrich	99.5
Tetrabutylamoniohexafluorofosfato (TBAPF ₆)/ Sigma Aldrich	99
N-butyl-N-metilpirrolidinio bis(trifluorometilsufonil)imida (PYR ₁₄ TFSI)/ Solvionic	99.9

3.2 Caracterización de carbones activados

Los carbones activados (o activos) fueron caracterizados atendiendo a sus propiedades texturales, a la presencia de grupos funcionales superficiales y a su morfología.

3.2.1 Propiedades texturales: Isotermas de adsorción-desorción de N₂

La adsorción física de gases es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización textural de sólidos porosos de distinta naturaleza. Las isotermas de adsorción permiten determinar la superficie específica del sólido (adsorbente), así como obtener información acerca de la porosidad, es decir, volumen y tamaño de poros, accesible a la molécula de gas que se adsorbe (adsorbato).

La adsorción física ocurre cuando un gas (adsorbato) se pone en contacto con la superficie de un sólido desgasificado (adsorbente) en un espacio cerrado a unas condiciones de temperatura y presión dadas. Las moléculas de adsorbato dan lugar a la formación de una multicapa como consecuencia de las fuerzas atractivas (tipo Van der Waals) que existen entre la superficie del sólido y el adsorbato. En un análisis de fisisorción, se va incrementando paulatinamente la presión en el sistema, de una forma controlada, hasta llegar a la presión de saturación del adsorbato.

Dentro de los adsorbatos, el N_2 a 77 K es uno de los más utilizados. En este trabajo, la caracterización textural de los distintos carbones activados se realizó mediante adsorción física de N_2 a 77 K en un sistema Autosorb-1 (Quantachrome Instruments). Antes del análisis los carbones fueron desgasificados a vacío y a 250°C durante 12 h para eliminar el agua adsorbida y gases presentes en la superficie de los carbones.

La isoterma de adsorción representa la relación entre la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido y la presión relativa de equilibrio, a una temperatura constante y conocida. Habitualmente, las isotermas se expresan gráficamente como una curva en un diagrama XY, donde el eje de ordenadas representa la cantidad de gas adsorbido y el eje de abscisas la presión relativa de equilibrio (P/P_0), que varía entre 0 y 1, donde P_0 es la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido a la temperatura de la isoterma.

- **Tipos de isotermas**

La mayoría de las isotermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos que se muestran en la Figura 3.1. Según la IUPAC se definen tres tipos de poro atendiendo a su tamaño: macroporos (> 50 nm), mesoporos (2-50 nm) y microporos (< 2 nm).

- ❖ La *isoterma tipo I* es característica de los sólidos microporosos. Se reconoce por una rápida subida inicial, en la zona de bajas presiones, debida al llenado de microporos, y una larga plataforma pseudohorizontal (*plateau*) en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.
- ❖ La *isoterma tipo II* es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie estable, externa del sólido, sin presencia de microporos ni mesoporos. El punto B determina el valor de la capacidad de monocapa, a partir de la cual es posible calcular la superficie específica.
- ❖ La *isoterma tipo III* ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, en sólidos no porosos. Es un tipo muy poco frecuente.
- ❖ La *isoterma tipo IV* es característica de sólidos mesoporosos en los cuales tiene lugar una condensación capilar. Se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa.

- ❖ La *isoterma tipo V*, al igual que la *isoterma tipo III*, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el sólido en este caso es mesoporoso.
- ❖ La *isoterma tipo VI* es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

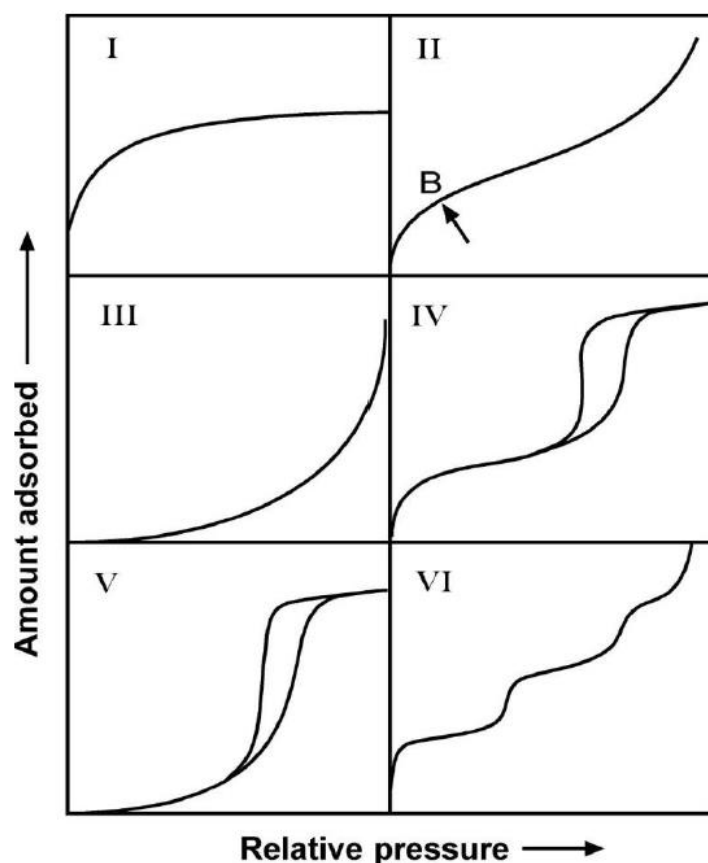


Figura 3.1. Tipos de Isothermas IUPAC¹¹⁴.

- **Parámetros texturales**

A partir de la isoterma de adsorción se pueden determinar los parámetros texturales de un material tales como la superficie específica, superficie efectiva, el volumen de microporos (V_{micro}), la anchura media de poro (L_0), la distribución del tamaño de poro (PSD, del inglés *Pore Size Distribution*) y el volumen total de poro (V_t). En este trabajo se han determinado todos estos parámetros para los diferentes carbones investigados

utilizando varios métodos de cálculo con el objetivo de realizar un estudio detallado de las propiedades texturales.

✓ **Cálculo de la superficie específica: S_{BET} , S_{DFT} , S_{av}**

Una práctica muy extendida es el cálculo del área superficial de los carbones aplicando la ecuación desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller¹¹⁵ (BET) a las isothermas de adsorción de N_2 . Para ello se emplea la linealización clásica de dicha ecuación:

$$\frac{1}{W[(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde P/P_0 representa la presión relativa, W es la cantidad de gas adsorbido a la presión P , W_m es la cantidad de gas requerido para formar una monocapa en la superficie del adsorbente a la presión P , P_0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción y C es un parámetro relacionado con la energía de adsorción en la monocapa. De la representación gráfica de $1 / W [(P_0/P)-1]$ frente a P/P_0 , se obtiene una línea recta para un determinado rango de presiones. El rango de linealidad de la ecuación se cumple habitualmente para valores de P/P_0 entre 0.05 y 0.35, aunque este rango se desplaza a presiones relativas más bajas para materiales microporosos. De la pendiente de la recta, s , y de la ordenada en el origen, i , se obtiene la capacidad de la monocapa W_m :

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Conociendo la superficie que ocupa una molécula de N_2 adsorbida, puede determinarse el área superficial específica:

$$S_t = \frac{W_m N A_m}{M} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Donde N es el número de Avogadro, A_m es el área que ocupa una molécula de adsorbato en la superficie del sólido a la temperatura de adsorción (0.162 nm^2 para N_2 a 77 K) y M es la masa molecular del adsorbato. La superficie específica BET se calcula a partir del área total S_t y el peso de la muestra en cuestión (w), tal y como muestra la Ecuación 3.4:

$$S_{BET} = S_t / w$$

Ecuación 3.4

Al aplicar la ecuación BET a materiales microporosos (isotermas tipo I), hay que tener en cuenta que en microporos grandes, donde caben más de dos moléculas de N₂, debido al mecanismo de llenado por adsorción cooperativa, el valor que proporciona el método BET podría dar lugar a una sobreestimación del área, del mismo modo que para poros pequeños (< 0.9 nm) el área BET podría dar un valor infraestimado¹¹⁶⁻¹¹⁸. Por esta razón, además del área BET se han utilizado otros métodos como el método QSDFT (del inglés *Quenched Solid Density Functional Theory*) que da lugar al área S_{DFT} y que ha demostrado ser una aproximación más realista que S_{BET} para el cálculo del área superficial específica de carbones micro-mesoporosos¹¹⁹.

Otro método que se ha tenido en cuenta para el cálculo de áreas superficiales es el área superficial media S_{av} (*S average*) que ha demostrado ser válida para materiales con rango de diámetro de poro entre 0.5 y 1.7 nm y que se calcula siguiendo la siguiente ecuación.

$$S_{av} = S_{BET}/1.19L_0$$

Ecuación 3.5

Donde L_0 es la anchura media de poro determinado por la ecuación de Dubinin-Radushkevitch (DR), como se verá en el siguiente apartado. S_{av} es un parámetro que ha sido desarrollado recientemente como una medida adecuada de la superficie específica, debido a la convergencia de los valores obtenidos a partir de 4 técnicas independientes e igualmente válidas^{120,121}.

En este trabajo se han utilizado los métodos BET, QSDFT y S_{av} para el cálculo del área superficial de los distintos carbones y se ha discutido la idoneidad de la utilización de cada uno de ellos.

✓ **Cálculo del volumen de microporos (V_{micro}), anchura media de poro (L_0) y distribución del tamaño de poro**

Para calcular el volumen de microporos (V_{micro}) y la anchura media de poro (L_0) se utilizó el método DR (Dubinin-Radushkevitch) mientras que para determinar la distribución del tamaño de poro se utilizó el método DFT (del inglés *Density Functional Theory*), en concreto la variante del método QSDFT¹¹⁹.

Método DR

El volumen de microporos puede calcularse de manera sencilla aplicando a la isoterma correspondiente la Ecuación de Dubinin-Radushkevitch¹²² (DR) (Ecuación 3.6):

$$W = W_0 \exp [-(RT/\beta E_0)^2 \ln^2 (P_0/P)] \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Donde W es el volumen de adsorbato condensado en los microporos para un valor de temperatura T y presión relativa P/P_0 . W_0 representa el volumen total de microporos accesibles al adsorbato, E_0 es la energía característica, en unidades de KJ/kmol. β es un factor de afinidad, que es 0.33 para el caso de N_2 . Tomando logaritmos en la Ecuación 3.6 obtenemos la Ecuación 3.7:

$$\log W = \log W_0 - D [\log P_0/P]^2 \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Donde $D = \ln 10 [RT/\beta E_0]^2$. Representando el $\log W$ frente a $[\log P_0/P]^2$ se obtiene una línea recta en el rango de presiones de 10^{-4} - 10^{-2} . De la ordenada en el origen se obtiene el volumen de microporos W_0 y de la pendiente el valor de E_0 . El valor de la energía característica obtenido, E_0 , fue utilizado para calcular la anchura media de poro, L_0 ^{123,124} utilizando la Ecuación 3.8. Dicha relación se considera válida para diámetros de poro comprendidos entre 0.5 y 1.7 nm.

$$L_0 = 10.8/(E_0-11.4) \quad \text{Ecuación 3.8}$$

Como se ha mencionado anteriormente, el valor de L_0 también se utilizó para calcular S_{av} para carbones con rango de diámetro de poro entre 0.5 y 1.7 nm.

Método DFT

La Teoría Funcional de Densidad (DFT)¹²⁵ se utilizó para evaluar la distribución del tamaño de poro y el volumen de microporos. La Teoría Funcional de Densidad es uno de los numerosos métodos que han surgido con el desarrollo de la técnica computacional, basados en simulaciones por ordenador, como la simulación de dinámica molecular o la simulación de Monte Carlo. Todos estos métodos computacionales constituyen poderosas herramientas en la descripción del fenómeno de sorción, así como el comportamiento de fluidos heterogéneos confinados en el interior de materiales porosos.

En la Tabla 3.3 se resumen los distintos métodos aplicados a las isotermas de adsorción así como los parámetros texturales que se han obtenido en cada uno de los casos.

Tabla 3.3. Métodos aplicados a las isotermas de adsorción de N_2 para el cálculo de los distintos parámetros texturales.

Parámetro textural	Método aplicado			
	BET	DR	QSDFT	S_{av}
Superficie específica	•		•	•
Volumen de microporos		•	•	
Anchura media de poro (L_0)		•		
Distribución del tamaño de poro (PSD)			•	
Volumen total de poro			•	

3.2.2 Determinación de grupos funcionales superficiales

3.2.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA) acoplado a espectrómetro de masas

El análisis termogravimétrico es una técnica en la que se determina la pérdida o ganancia de masa de un material en función de la temperatura en una determinada atmósfera controlada. El termograma obtenido suministra información sobre la estabilidad térmica de la muestra. La técnica no permite identificar compuestos en sí mismos, sino que mide la temperatura a la que una determinada masa se desprende. No obstante, si esta técnica se acopla a un espectrómetro de masas, es posible determinar la naturaleza y cantidad de los gases desprendidos térmicamente en el material. Puesto que cada compuesto tiene un patrón de descomposición, éste puede utilizarse para relacionar los resultados con la composición química del material objeto de estudio.

El análisis termogravimétrico de los carbones investigados se realizó en una termobalanza TA Instruments SDTQ 600 acoplada a un espectrómetro de masas (OmniStar, Pfeiffer Vacuum) para cuantificar la presencia de grupos funcionales superficiales en los carbones y proceder a su identificación. El calentamiento se realizó a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde una temperatura inicial de 25°C hasta 1000°C , bajo un flujo de argón de 50 ml min^{-1} .

3.2.2.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja permite obtener información sobre la naturaleza química de los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados. El espectro infrarrojo de una molécula se origina por la absorción de fotones en la región del infrarrojo, que se corresponde con las transiciones entre niveles vibracionales de una molécula en estado electrónico fundamental. El conjunto de frecuencias a las que se producen estos procesos es propio de cada molécula ya que es muy sensible a diferencias en la estructura. Cada banda de absorción del espectro corresponde con un tipo de enlace o con una vibración de un enlace o de un conjunto de enlaces. De este modo, mediante comparación de las energías de las bandas de absorción obtenidas para una determinada muestra, es posible la identificación de las especies químicas que contiene.

Los espectros infrarrojos de los diferentes carbones se obtuvieron en un espectrómetro Thermo NICOLET 6700 utilizando el accesorio DRIFT que permite operar en modo de reflectancia difusa. El espectro FTIR se generó después de 128 barridos a una resolución de 4 cm^{-1} en el rango de $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.

3.2.3 Caracterización microscópica: Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se basa en un haz de electrones de alta energía (200-400 kV) producidos por una fuente emisora termoiónica (filamentos de W o LaB6) o de emisión de campo (FEG), que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada (espesor $\sim 0.1\text{-}0.5\text{ }\mu\text{m}$) situada en una columna de alto vacío. Cuando el material es alcanzado por el haz de electrones tienen lugar dos tipos de procesos: elásticos, donde los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía, e inelásticos, donde éstos ceden parte de su energía a los electrones internos del material. El condensado y enfoque del haz por medio de campos electromagnéticos permite focalizar los electrones dispersados para formar una imagen debido a un fenómeno de difracción equivalente al producido por los rayos X.

Muestras en polvo de los diferentes carbones activados fueron depositadas en rejillas de cobre recubiertas con una lámina de carbono. Para ello se dispersaron previamente las muestras en acetona y se sometieron a ultrasonidos durante 15 minutos. A continuación se añadieron un par de gotas de la dispersión sobre las rejillas y se dejaron secar a temperatura ambiente. Se utilizó un microscopio electrónico Philips Tecnai 20 de 200 kV con el fin de observar la morfología de los diferentes carbones. En concreto, se utilizó la microscopía TEM para investigar la presencia de planos grafiticos en los diferentes carbones.

3.3 Preparación de electrodos y celdas electroquímicas

3.3.1 Fabricación de los electrodos

Los materiales de electrodo que se han investigado en este trabajo son carbones de alta área superficial. Para preparar los electrodos se han utilizado, además del carbón objeto de estudio, negro de carbono para aumentar la conductividad eléctrica del electrodo y un polímero, politetrafluoroetileno (PTFE), que actúa como aglomerante para mantener la estabilidad mecánica del electrodo. Las proporciones utilizadas habitualmente en la mezcla electródica son 80:10:10 en masa (carbón activo: negro de carbono: politetrafluoroetileno). Las cantidades adecuadas de los tres componentes se mezclan con isopropanol hasta conseguir una pasta homogénea.

La pasta de carbón se extiende con ayuda de una varilla de vidrio sobre el colector de corriente, que en esta investigación ha sido un disco de malla de acero inoxidable de 1 cm de diámetro con dos espesores diferentes, 500 y 100 μm . Este colector de corriente ha sido seleccionado pues es electroquímicamente estable en los distintos electrolitos utilizados en este trabajo. Los electrodos se prensan con una prensa uniaxial (CARVER modelo 3853-0) aplicando una presión de 450 kg cm^{-2} durante 7 minutos y se secan en la estufa de vacío a 130°C durante una noche. El contenido en carbón (material activo) en los electrodos es de aproximadamente 10 mg cm^{-2} cuando se utiliza la malla de 500 μm y de 6 mg cm^{-2} cuando se utiliza la malla de 100 μm .

3.3.2 Tipos de celdas electroquímicas

3.3.2.1 Configuración de tres electrodos

Una configuración de tres electrodos está formada por el electrodo de trabajo (WE) (que es el electrodo de carbón objeto de estudio), el contraelectrodo (CE) y el electrodo de referencia (RE). Esta configuración, se ha utilizado para evaluar las propiedades electroquímicas de diversos carbones en electrolitos de distinto tipo utilizando dos montajes experimentales diferentes pero totalmente equivalentes: una celda de vidrio (Figura 3.2a) y una celda metálica tipo Swagelok® en forma de T (Figura 3.2b). En ambos montajes el potencial del electrodo de trabajo (E_{we}) es la diferencia de potencial entre el WE y el RE, mientras que la corriente (I) es la que circula entre el WE y CE, tal y como se esquematiza en la Figura 3.2b.

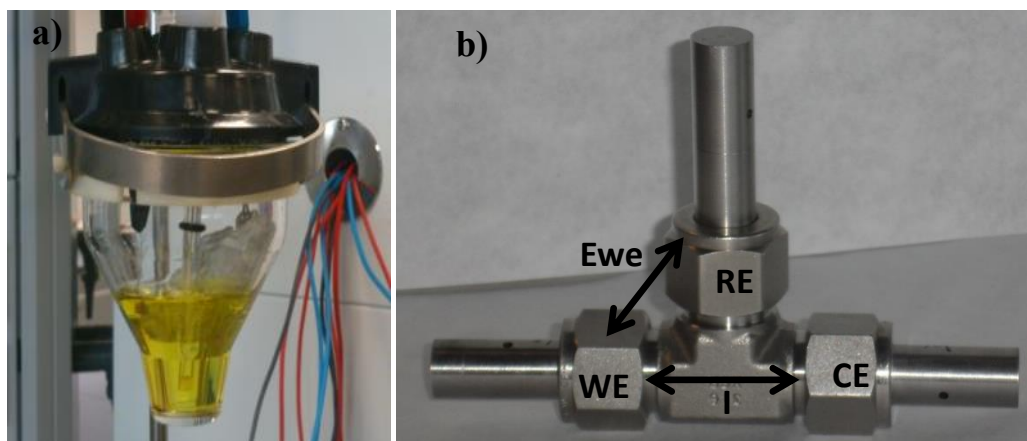


Figura 3.2. a) Fotografía de una celda de vidrio de 3 electrodos; b) Fotografía de una celda Swagelok® T de tres electrodos.

La celda de vidrio (Figura 3.2a) fue utilizada en la primera parte de la investigación para evaluar el comportamiento electroquímico de los distintos carbones en medio ácido, neutro y orgánico. En este caso se utilizó una malla de platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl como referencia.

La celda Swagelok® (Figura 3.2b) fue utilizada con electrolitos tipo líquido iónico debido al ahorro de electrolito y a la posibilidad de montar y cerrar las celdas herméticamente dentro de la caja de guantes. El montaje de este tipo de celdas se realizó dentro de una caja de guantes (Mbraun) con niveles de O_2 y $H_2O < 0.1$ ppm para evitar

la contaminación del electrolito con trazas de agua, muy perjudiciales para la estabilidad electroquímica del mismo. Como contraelectrodo (CE) se utiliza un electrodo del mismo material que el electrodo de trabajo pero con una masa que sea como mínimo el doble que la del electrodo de trabajo (para no limitar la respuesta en capacitancia del WE). Como electrodo de referencia (pseudoreferencia) se utilizó un hilo de plata en forma de muelle (Goodfellow 800 μm) que se situó perpendicularmente sobre los electrodos. Entre el WE y el CE se coloca un papel separador de celulosa (Anoia 60 g m^{-2} ; 25 micras de espesor) empapado en electrolito. Para evitar el cortocircuito, es necesario recubrir el interior de la celda metálica con un plástico aislante Mylar (RS Amidata, 50 μm).

3.3.2.2 Configuración de dos electrodos

La Figura 3.3 muestra una fotografía de una celda tipo Swagelok[®] de dos electrodos utilizada para el montaje de los supercondensadores. A diferencia de la configuración de tres electrodos, en esta configuración tanto el potencial (E_{we}), como la corriente (I) se miden entre el WE y CE. Cada supercondensador se ensambló en una celda tipo Swagelok[®] metálica enfrentando dos electrodos de carbón activo entre los que se colocó un disco de papel separador de celulosa (Anoia 60 g m^{-2} , 25 micras de espesor) empapado con el electrolito. También aquí es necesario recubrir el interior de la celda Swagelok[®] con un plástico aislante Mylar para evitar cortocircuitos. Esta configuración se utilizó con todos los electrolitos investigados; acuosos, orgánicos y líquidos iónicos. En el caso de electrolitos basados en líquidos iónicos, las celdas fueron ensambladas y cerradas herméticamente dentro de una caja de guantes en ausencia de oxígeno y humedad (O_2 y $\text{H}_2\text{O} < 0.1$ ppm).

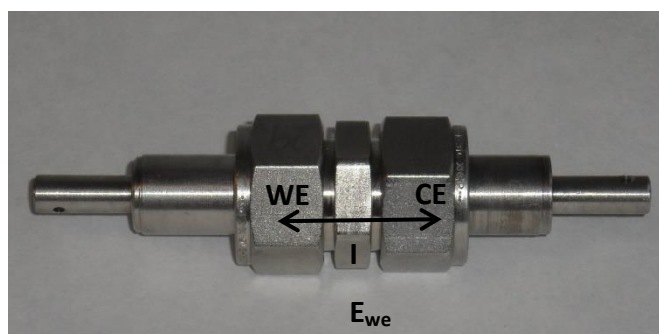


Figura 3.3. Fotografía de una celda Swagelok[®] de 2 electrodos.

3.3.2.3 Configuración de dos electrodos con referencia

Esta configuración es similar a la de dos electrodos con la diferencia que se acopla un electrodo de referencia, por lo que se necesita una celda Swagelok[®] en forma de T. Gracias al electrodo de referencia, esta configuración permite monitorizar el potencial de cada uno de los electrodos individualmente (el potencial del WE y el potencial del CE, E_{we} y E_{ce} respectivamente) además del potencial del supercondensador (E), que se calcula por diferencia ($E = E_{we} - E_{ce}$). La corriente (I) es siempre la que circula ente el WE y el CE. Esta configuración fue utilizada para analizar el comportamiento de los electrodos individuales cuando se está sometiendo al supercondensador a ensayos electroquímicos.

3.4 Ensayos electroquímicos

La caracterización electroquímica tanto de los electrodos individuales como de los supercondensadores se llevó a cabo en un potenciostato Biologic multicanal VMP3 dotado con un módulo de impedancias. Las técnicas de caracterización electroquímica utilizadas en esta investigación han sido la voltametría cíclica (CV, del inglés *Cyclic Voltammetry*), la carga descarga galvanostática (CD) y la espectroscopía de impedancia. La voltametría cíclica se utilizó con la configuración de tres electrodos para analizar el comportamiento electroquímico del material activo en cada uno de los electrolitos. Los ensayos de carga-descarga e impedancias se llevaron a cabo mayoritariamente sobre los dispositivos completos, es decir sobre los supercondensadores, en configuración Swagelok[®] de dos electrodos. En una parte de la investigación se llevaron a cabo ensayos de carga-descarga sobre supercondensadores en una configuración de dos electrodos con referencia (Swagelok[®] en forma de T) para investigar la evolución de los potenciales de cada uno de los electrodos. Las diferentes técnicas electroquímicas utilizadas se describen a continuación.

3.4.1 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (CV) es una de las técnicas más importantes en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de reacciones redox, mecanismos de

reacción o determinación de intermedios de reacción. Esta técnica se basa en la aplicación de una perturbación de potencial eléctrico en forma de variación lineal en función del tiempo y el registro de la corriente de respuesta. Dicho rango de potencial se establece entre dos límites prefijados (E_0 y E_f) con el objetivo de evitar reacciones no deseadas en el electrolito.

Además de los límites de potencial, también es posible modificar la velocidad de barrido, es decir, la variación de voltaje por unidad de tiempo (dV/dt). El registro de la intensidad de corriente (I) del sistema recogido por el potenciostato en función del potencial aplicado (E) se denomina voltamograma, voltagrama o voltamperograma. Para un material capacitivo, se obtienen curvas como la que se muestra en la Figura 3.4.

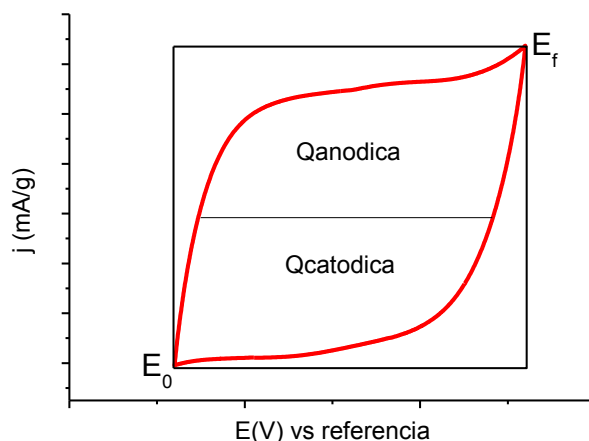


Figura 3.4. Ejemplo de voltametría cíclica típica de un electrodo de carbón activado (línea roja) y de un material capacitivo ideal (línea negra).

La forma del voltamperograma da una idea del mecanismo de almacenamiento de carga. Por ejemplo, un voltamograma con una forma rectangular perfecta (rectángulo negro de la Figura 3.4) estaría asociado con un material capacitivo ideal, lo cual en la práctica no ocurre, pues no existe un material ideal que esté exento de resistencias. La curva roja, es un ejemplo típico de un material capacitivo en el cual el mecanismo de almacenamiento es puramente electrostático debido únicamente a la formación de la doble capa eléctrica. La desviación con respecto a la forma ideal se debe a la resistencia intrínseca del material y del electrolito. Por otro lado, existen materiales donde la presencia de perturbaciones en forma de picos o jorobas en las curvas de voltametría cíclica son

indicativa de fenómenos redox o faradaicos, tales como oxidaciones-reducciones del material de electrodo y/o descomposición del electrolito.

En este trabajo de investigación las voltametrías cíclicas se han llevado a cabo en celdas de tres electrodos similares a las mencionadas en el apartado 3.3.2.1. En los experimentos realizados, se emplearon velocidades de barrido (s) en el rango 5-100 mV s⁻¹ utilizando diferentes límites de potencial dependiendo de la estabilidad electroquímica del electrolito utilizado en cada caso. A partir de los voltagramas obtenidos se calculan distintos parámetros característicos del material activo del electrodo como son: la capacitancia específica del material activo (C_{ma}), la carga acumulada durante los barridos anódico y catódico (Q_a, Q_c) y la eficiencia culómbica (μ) que es el cociente entre estos dos valores (ver Ecuación 3.9). La eficiencia culómbica (μ) indica si el comportamiento del electrodo es reversible en el rango de potencial estudiado. El criterio aplicado en materiales capacitivos es considerar un proceso o sistema reversible cuando la eficiencia culómbica es mayor del 95%.

$$\mu (\%) = Q_c / Q_a \times 100 \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Las ecuaciones que se utilizan para la determinación del resto de parámetros son las siguientes:

$$Q(C) = \int C dV = \frac{1}{s} \int_{E_o}^{E_f} I dV \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Donde s es la velocidad de barrido en una voltametría cíclica, I es la intensidad registrada en el potenciostato al realizar la voltametría y E_f y E_o son los límites de potencial.

La capacitancia de un electrodo (C) en faradios (F):

$$C(F) = \frac{\int_{E_o}^{E_f} I dV}{s \Delta V} \quad \text{Ecuación 3.11}$$

Donde ΔV es la ventana de potencial en la que se trabaja ($E_f - E_o$). Para obtener la capacitancia específica (C_{ma} (F g⁻¹)), basta con dividir C por los gramos de material activo.

3.4.2 Carga-descarga galvanostática

El ensayo de carga-descarga galvanostática es una técnica electroquímica basada en la medida del potencial de un sistema en función del tiempo, durante la aplicación de una intensidad de corriente constante. En concreto, durante la etapa de carga se aplica una intensidad de corriente constante positiva y durante la descarga se cambia el signo de la corriente aplicándose una intensidad de corriente constante negativa. El potenciostato mide el potencial que hay entre los dos electrodos mientras se aplica la corriente fijada obteniéndose, en el caso de un supercondensador, curvas de potencial (E) vs. tiempo (t) similares a las representadas en la Figura 3.5. En este tipo de ensayos se fija el potencial máximo de celda así como el potencial mínimo, que suele ser cero, si bien es cierto que una práctica muy utilizada en ensayos de carga-descarga de dispositivos comerciales consiste en descargar el supercondensador hasta $\frac{1}{2}$ del voltaje máximo. En este trabajo de investigación los ensayos de carga-descarga se realizaron sobre los dispositivos completos, es decir, sobre los supercondensadores, utilizando corrientes de carga-descarga de la misma magnitud. No obstante se utilizaron 2 tipos de configuraciones; la configuración de 2 electrodos así como la configuración de 2 electrodos con referencia para hacer el seguimiento de los potenciales individuales junto con el potencial total.

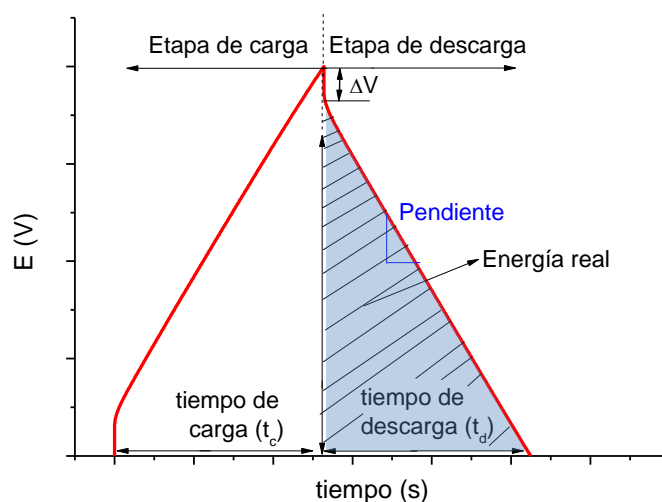


Figura 3.5. Ejemplo de perfil de carga-descarga para un supercondensador de doble capa eléctrica.

A partir de las curvas potencial (E) vs. tiempo (t) es posible determinar la capacitancia del supercondensador (C_{cell}), la carga acumulada durante el proceso de carga (Q_c) y descarga (Q_d) así como la eficiencia culómbica. Además pueden calcularse la resistencia en serie equivalente del sistema, ESR (del inglés *Equivalent Series Resistance*), la energía específica real asociada al proceso de descarga del supercondensador (E_{real}) y las energías y potencias máximas (E_{max} y P_{max} , respectivamente). El cálculo de estos parámetros se explica detalladamente a continuación.

La capacitancia del supercondensador (C_{cell}) se calcula a partir de la pendiente de la curva de descarga según la Ecuación 3.12, donde I es la intensidad de corriente (A) aplicada en la descarga y m_{ma} es la masa del material activo de los dos electrodos ($m_{ma} = m^+ + m^-$):

$$C_{cell}(Fg^{-1}) = \frac{I}{(dV/dt)} = \frac{I(A)}{\text{pendiente}_{descarga}(Vs^{-1})m_{ma}} \quad \text{Ecuación 3.12}$$

Como se explicó en la Introducción, un supercondensador puede ser considerado como dos condensadores conectados en serie. Cada uno de estos condensadores está formado por la doble capa eléctrica establecida entre el electrodo y los iones del electrolito. Por tanto, para calcular la capacitancia de los electrodos individuales a partir de la capacitancia del supercondensador se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{m_{ma}C_{cell}} = \frac{1}{m_+C^+} + \frac{1}{m_-C^-} \quad \text{Ecuación 3.13}$$

Donde C^+ y C^- se corresponden con las capacitancias en Faradios por gramo de electrodo positivo y negativo respectivamente. Cuando el material activo utilizado en ambos electrodos es el mismo, la capacitancia específica suele ser la misma en ambos electrodos ($C^+ = C^- = C_{ma}(Fg^{-1})$) y la ecuación queda:

$$C_{ma}(Fg^{-1}) = \frac{C_{cell}m_{ma}^2}{m_+m_-} \quad \text{Ecuación 3.14}$$

Si se trata de supercondensadores simétricos, donde la masa de los dos electrodos es la misma ($m^+ = m^-$), se obtiene la siguiente simplificación (Ecuación 3.15).

$$C_{ma}(Fg^{-1}) = 4C_{cell} \quad \text{Ecuación 3.15}$$

Otro parámetro que se puede obtener a partir de los experimentos de carga-descarga es la resistencia en serie equivalente (*ESR*) del supercondensador. La *ESR* se obtiene al dividir la caída óhmica observada al inicio de la descarga (ΔV) entre el cambio de intensidad de corriente al que es sometido el supercondensador. Normalmente, la *ESR* se expresa en $\Omega \text{ cm}^2$, por lo que se multiplica por el área geométrica del electrodo (A). En la mayoría de los experimentos de carga-descarga los valores absolutos de las intensidades de corriente durante la carga y descarga son iguales con lo cual es posible aplicar la Ecuación 3.16.

$$ESR (\Omega \text{ cm}^2) = \frac{\Delta V}{2I} A \quad \text{Ecuación 3. 14}$$

La energía específica real del supercondensador se obtiene de la Ecuación 3.17:

$$E_{real} (Wh \text{ kg}^{-1}) = \frac{I}{m_{tma}} \int_{t_i}^{t_f} V dt \quad \text{Ecuación 3. 15}$$

Donde I es la intensidad aplicada en la descarga, la integral representa el área bajo la curva de descarga, tal y como se esquematiza en la Figura 3.5 y m_{tma} es la masa total de material activo en el supercondensador. Una simplificación frecuente de esta ecuación es asumir un comportamiento ideal del supercondensador (sin caída óhmica y sin desviaciones de la curva de descarga) dando lugar a la expresión de energía máxima:

$$E_{max} = 1/2 CV^2 \quad \text{Ecuación 3.16}$$

La potencia media del supercondensador se calcula teniendo en cuenta la energía real a través de la siguiente ecuación:

$$P_{media} (kW \text{ kg}^{-1}) = \frac{E_{real}}{t_d} \quad \text{Ecuación 3. 17}$$

Donde t_d es el tiempo de descarga. Al igual que la energía máxima, otra ecuación muy utilizada para el cálculo de la potencia es la expresión para la potencia máxima:

$$P_{max} = V^2/4ESR \quad \text{Ecuación 3. 18}$$

La técnica de carga-descarga galvanostática ha sido empleada en esta tesis en configuración de dos electrodos para evaluar las prestaciones de los supercondensadores en los distintos electrolitos obteniéndose los valores de C_{ma} , *ESR*, energía real (E_{real}) y potencia media (P_{media}). En los supercondensadores estudiados, se trabajó a varios voltajes máximos de operación dependiendo del electrolito utilizado y con intensidades

de corriente que variaron entre 5-50 mA/cm². Además, la carga-descarga galvanostática también ha sido empleada utilizando la configuración de dos electrodos con referencia con el fin de evaluar los potenciales individuales de los electrodos positivo y negativo de los supercondensadores. Un ejemplo del tipo de curvas que se obtienen con esta configuración se ilustra en la Figura 3.6. La curva negra corresponde al perfil de carga-descarga del supercondensador y las curvas roja y azul muestran la evolución de los potenciales individuales del electrodo positivo y negativo respectivamente.

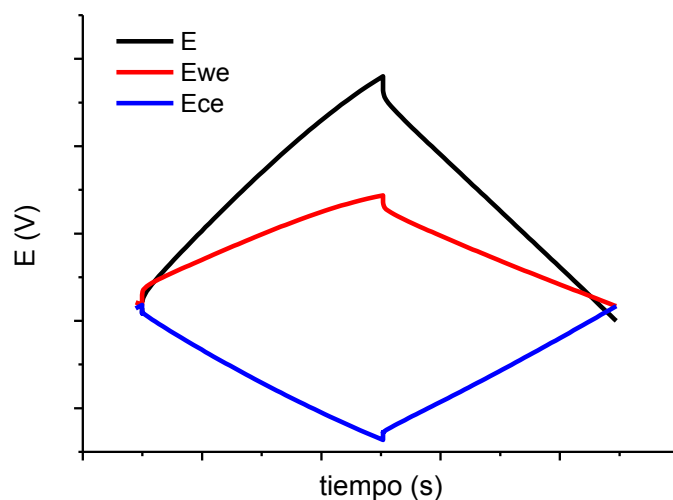


Figura 3.6. Ejemplo de curva obtenida con experimentos de carga-descarga con electrodo de referencia para un supercondensador de doble capa eléctrica

3.4.3 Espectroscopía de impedancia

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (*EIS* por sus siglas en inglés: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) está basada en la posibilidad de separar las diferentes contribuciones a la respuesta de impedancia de un material o dispositivo, mediante la medición de dicha respuesta en un intervalo amplio de frecuencias. A muy bajas frecuencias, en las que todos los procesos de polarización contribuyen a la impedancia, el valor total de ésta corresponde a la suma de todos los procesos. A medida que la frecuencia de excitación aumenta, los procesos de polarización más lentos dejan de ser capaces de seguir al campo, y por tanto, dejan de contribuir al valor

total de la impedancia. A altas frecuencias, sólo los procesos con una dinámica muy rápida subsisten¹²⁶.

La espectroscopía de impedancias involucra la aplicación de una perturbación sinodal en el voltaje (en un amplio intervalo de frecuencias) monitorizando la respuesta del sistema en corriente¹⁰¹. La impedancia, $Z(f)$, se define como la relación que existe entre la señal de potencial aplicada y la intensidad de corriente de respuesta del sistema electroquímico. Generalmente, la impedancia (Z) se suele expresar en forma de números complejos, siendo la parte real Z' y la parte imaginaria designada como Z'' . Entre las diferentes representaciones gráficas de los datos de espectroscopía de impedancia, la más común es la representación mediante el Diagrama de Nyquist, donde la impedancia real (Z') se representa en el eje horizontal y la impedancia imaginaria (Z'') en el eje vertical. Esta técnica es utilizada en diversos campos de la electroquímica incluyendo el almacenamiento electroquímico puesto que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de baterías o supercondensadores siendo el método preferido para medir la resistencia en serie equivalente (*ESR*) de los supercondensadores.

En la Figura 3.7 se muestra a modo de ejemplo ilustrativo, el diagrama de Nyquist de un supercondensador. A frecuencias muy altas (parte 1 del diagrama) la parte imaginaria tiende a cero y la resistencia medida (R_s) es la intersección de la curva con el eje x o eje Z' ¹²⁷. Esta resistencia se asocia fundamentalmente con la conductividad iónica del electrolito. También a altas frecuencias (parte 1 del diagrama) se observa la presencia de un semicírculo cuyo diámetro se relaciona con la resistencia asociada con la estructura porosa del carbón de los electrodos y la existencia de grupos funcionales (R_p). La suma de estas dos resistencias (R_s+R_p) se relaciona habitualmente con la resistencia en serie equivalente (*ESR*) obtenida también de los ensayos de carga-descarga. A muy bajas frecuencias (parte 3 del diagrama), los dispositivos puramente capacitivos muestran una línea vertical en el diagrama de Nyquist mientras que la presencia de fenómenos difusivos da lugar a la inclinación de esta recta a frecuencias un poco más bajas¹²⁸ (parte 2 del diagrama).

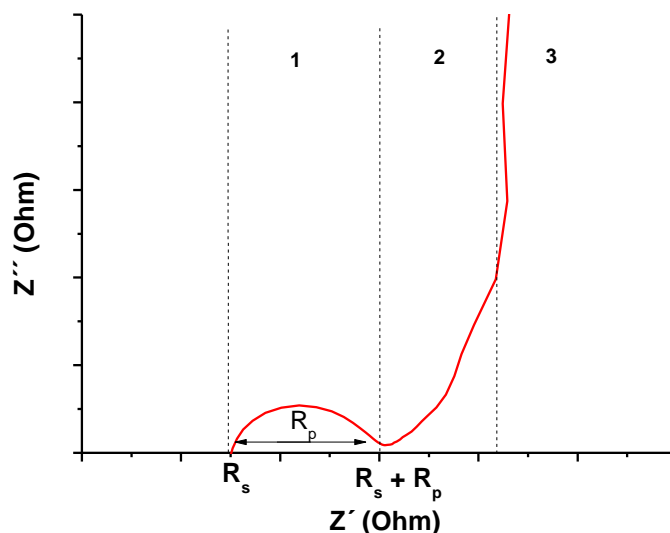


Figura 3.7. Diagrama de Nyquist para un supercondensador de doble capa eléctrica

En los espectros de impedancia que se han realizado en este trabajo se utilizó un rango de frecuencias de 200 kHz a 10 mHz a un potencial de 0 V y utilizando una perturbación en el voltaje de 10 mV de amplitud. Todos los experimentos de impedancia se llevaron a cabo en una configuración de dos electrodos, como se describe en el apartado 3.3.2.2. Esta técnica fue utilizada como técnica complementaria para estudiar el comportamiento electroquímico de los distintos supercondensadores en los distintos electrolitos así como para estudiar la variación ESR de los supercondensadores basados en líquido iónico a distintas temperaturas.

3.4.4 Conductividad eléctrica en 4 puntas

La conductividad eléctrica de los electrodos se midió a temperatura ambiente mediante el método estándar de cuatro puntas. Este método es aplicable a muestras de cualquier geometría y en este trabajo se ha empleado con películas de los carbones activados mezclados con negro de carbón y aglomerante con las mismas proporciones empleadas para la preparación de electrodos (Sección 3.3.1) pero depositados sobre un plástico aislante.

Como indica la siguiente ecuación, la conductividad se define como la inversa de la resistividad:

$$\sigma = l / \rho$$

Ecuación 3.21

El método de cuatro puntas es un método potenciométrico en el cual, sobre la muestra objeto de estudio, se aplica una densidad de corriente conocida entre las dos puntas externas. El esquema de funcionamiento se muestra en la Figura 3.8.

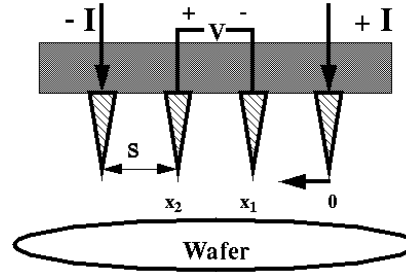


Figura 3.8. Esquema de un sistema de 4 puntas.

Determinando el campo eléctrico, E , mediante la medida de la caída de potencial, ΔV , entre las puntas internas, separadas Δx , la resistividad volumétrica está dada por la siguiente ecuación:

$$\rho_v = \frac{\Delta V / \Delta x}{I / A}$$

Ecuación 3. 22

Es decir, en este tipo de medida, una corriente conocida, I , se aplica sobre los electrodos exteriores, mientras que la diferencia de potencial se mide en los internos. Si los electrodos están equiespaciados una distancia d , podemos obtener la diferencia de potencial entre los electrodos internos mediante la ecuación:

$$\Delta V = \frac{I \rho_v}{2\pi d}$$

Ecuación 3. 23

Si el tamaño del contacto es mucho menor que el espaciado entre electrodos el resultado obtenido es independiente del área de contacto del electrodo. Cuando el método de cuatro puntas se utiliza sobre muestras finitas, la resistividad aparente que se mide es mayor que la real, por lo que es necesaria la definición de un factor de corrección que se introduce en la expresión. Estudios realizados por Uhlir¹²⁹ para diferentes geometrías han dado lugar a expresiones para este factor de corrección dando lugar a una ecuación como la siguiente, donde t es el espesor de la muestra.

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi t R}$$

Ecuación 3. 24

En esta investigación, la resistencia (R) de los diferentes electrodos se determinó a partir de la pendiente de las curvas voltaje (V) vs. intensidad (I) registradas con un potenciostato VMP multicanal (Biologic, France) utilizando un cabezal de 4 puntas de Bride Technology. Se utilizaron diferentes rangos de intensidad: 0.1-1 mA, 2-10 mA: 10-24 mA dependiendo de la conductividad de los carbones objetos de estudio. Dichas intensidades fueron aplicadas en al menos 5 puntos distintos de la muestra y se calculó el valor medio de σ . Las muestras tenían forma cuadrada (4x4 cm) con espesores en el rango de 100-200 μm .

Capítulo 4. Resultados

4.1 Caracterización fisicoquímica de carbones

4.1.1 Introducción

Como se ha comentado en el capítulo de Introducción, la capacitancia de un supercondensador de doble capa es directamente proporcional al área superficial del material de electrodo. Teóricamente, cuanto mayor es esta área mayor capacidad de almacenamiento de energía. Sin embargo, la situación en la práctica es más complicada ya que no toda el área superficial es accesible a los iones de electrolito¹³⁰. Por tanto, otros parámetros texturales como la distribución de tamaño de poro o la tortuosidad de la porosidad deben tenerse en cuenta y analizarse en profundidad. Es importante señalar la importancia de adaptar las propiedades textuales del carbón con las dimensiones de los iones del electrolito^{57,131}.

Aunque los materiales de carbono almacenan energía fundamentalmente debido al mecanismo de la doble capa eléctrica, también puede haber cierta contribución pseudocapacitiva como consecuencia de reacciones redox que sufren los grupos funcionales superficiales. La presencia de estos grupos no sólo contribuye a un aumento de la capacidad global del sistema sino que, además, puede mejorar la mojabilidad de los electrodos facilitándose el transporte de iones^{132,133}.

Por estos motivos, en este trabajo de investigación se han elegido una serie de carbones de diversa naturaleza con unas propiedades fisicoquímicas diferentes: Picatif, Vulcan, YECA, Z carbón, T carbón, CDC1, CDC2, CDC4. Los cinco primeros son carbones activados comerciales, mientras que los tres últimos son carbones derivados de diferentes carburos metálicos. En este capítulo se presentan los resultados correspondientes a la caracterización textural, superficial (grupos funcionales) y morfológica de los distintos carbones investigados. Las propiedades texturales y la presencia de grupos funcionales superficiales de los carbones se relacionarán en capítulos posteriores con el comportamiento electroquímico de los mismos en distintos electrolitos.

4.1.2 Propiedades texturales: Isotermas de adsorción desorción de N₂

Las propiedades texturales de los carbones se estudiaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N₂. Esta técnica nos permitirá conocer no sólo la superficie específica del material, sino también la distribución del tamaño de poro y el volumen de

microporos y mesoporos. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 obtenidas para los distintos carbones se recogen en la Figura 4.1.

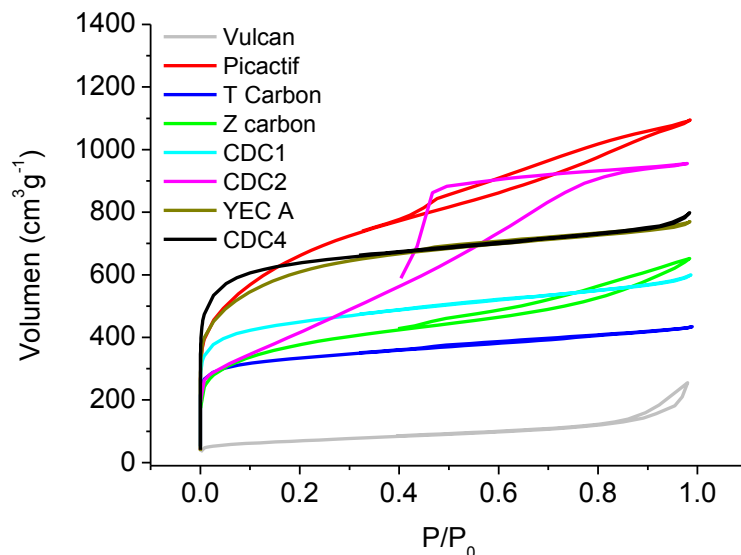


Figura 4.1. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los diferentes carbones

De acuerdo con la clasificación BDDT (Brunauer, Deming, Deming y Teller), las diferentes formas de las isothermas proporcionan información cualitativa muy útil acerca de las características porosas de los materiales¹³⁴. Por ejemplo, los carbones T, CDC1, YEC A y CDC4 presentan una isoterma tipo I, que corresponde a materiales con una extensa contribución de microporos. Estas curvas se caracterizan por una rápida adsorción de gas a presiones relativas bajas, mientras se produce el llenado de microporos. Para los carbones Picatif y Z podemos observar un hombro a bajas presiones que indica el llenado de microporos. Además estos carbones presentan un ciclo de histéresis en la rama de desorción, indicativa de la condensación capilar en los mesoporos. Por tanto, aunque estos carbones son mayoritariamente microporosos, contienen una parte significativa de mesoporos. El carbón CDC2 presenta una isoterma tipo IV, por lo que este material es mayoritariamente mesoporoso. El carbón Vulcan es un material de adsorción muy débil, que presenta el volumen adsorbido más bajo, por lo que cabe esperar que su área superficial sea baja.

La Figura 4.2 muestra las distribuciones de tamaño poro de los diferentes carbones activos calculadas a partir de las isotermas utilizando el modelo QSDFT. Se observa que los carbones T, CDC1, YECA y CDC4 presentan el tamaño de poro más pequeño (0.7-1 nm), de acuerdo con las isotermas obtenidas. Por otro lado, el carbón CDC2 muestra una distribución de tamaño de poro bastante ancha en el rango de los mesoporos.

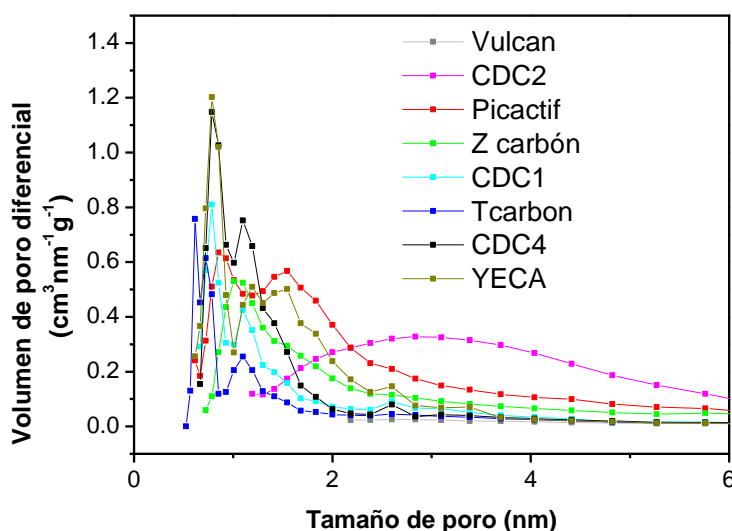


Figura 4.2. Distribución de tamaño poro de los diferentes carbones

La Tabla 4.1 recoge los distintos parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción. El área específica fue calculada además de por el método BET (S_{BET}) mediante el método QSDFT (S_{DFT}), pues ha sido considerado un método más apropiado para evaluar el área específica en materiales microporosos. También se calculó el área superficial media (S_{av}), que como se explicó en la parte experimental tiene validez el rango de diámetro de poro desde 0.5 a 1.7 nm. Dado que el carbón CDC2 contiene poros de mayor tamaño, esta aproximación no se aplicó para este carbón. Además, cuando se utilizan electrolitos orgánicos o líquidos iónicos donde el tamaño de cationes y aniones es grande, es importante evaluar la “superficie específica efectiva (S_e)”, como aquella que es accesible a los iones del electrolito. En una parte de esta investigación se va a utilizar el líquido iónico N-butil-N-metilpirrolidinio bis (trifluorometanosulfonil) imida $PYR_{14}TFSI$ cuyo tamaño de catión y anión es de 0.8 nm

aproximadamente. Por lo tanto en esta investigación se ha utilizado el método QSDFT para determinar el área superficial efectiva (S_e), que se define en este caso como el área superficial de poros mayores de 0.8 nm.

El volumen total y de microporos (V_{tot} y V_{micro}) también se determinaron por el método QSDFT. La ecuación DR se utilizó para calcular el diámetro de poro (L_o) para todos los carbones a excepción del CDC2, ya que debido a su carácter mesoporoso, resultó más apropiado tomar el valor máximo de la curva de la Figura 4.2.

Tabla 4.1. Propiedades texturales de los carbones. Valores calculados a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2

Carbones activados	S_{BET}^1 $m^2 g^{-1}$	S_{DFT}^2 $m^2 g^{-1}$	S_{av}^3 $m^2 g^{-1}$	S_e^4 $m^2 g^{-1}$	S_e %	V_{tot}^5 $cm^3 g^{-1}$	V_{micro}^6 $cm^3 g^{-1}$	V_{micro} (%)	Lo^7 nm
Picactif	2411	2185	1447	1265	58	1.58	0.85	48	1.4
Z	1551	1460	863	843	59	1.12	0.55	49	1.5
T	1263	1595	1516	300	19	0.62	0.47	75	0.7
YECA	2175	2154	1631	970	45	1.10	0.86	78	1.1
CDC1	1657	1892	1564	433	23	0.849	0.614	72	0.89
CDC4	2415	2425	1896	904	37	1.12	0.91	81	1.07
CDC2	1452	1403	-----	882	63	1.41	0.39	28	2.8 ⁸
Vulcan	243	-----	-----	-----	-----	0.33	-----	-----	-----

¹Área superficial específica determinada por el método BET. ²Área superficial específica determinada por el método QSDFT considerando poros en forma de rejilla. ³Área superficial media calculada a partir de $S_{BET}/(1.19*Lo)$. ⁴Área superficial efectiva calculada para poros > 0.8 nm calculada a partir del modelo QSDFT. ⁵Volumen total de poro calculado a partir del modelo QSDFT. ⁶Volumen de microporo (< 2nm) calculado a partir del modelo QSDFT (se obtuvieron valores similares con el método DR). ⁷Tamaño de poro calculado a partir del modelo Dubinin-Radushkevich (DR). ⁸Tamaño de poro estimado a partir de la distribución de poro QSDFT (se obtuvieron valores similares con el método BJH).

A la vista de los valores de la tabla se puede afirmar que el carbón CDC2 es fundamentalmente mesoporoso (V_{micro} de sólo 28%), con S_{DFT} de $1403 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. En cambio, los carbones T, YECA, CDC1 y CDC4 son mayoritariamente microporosos (V_{micro} 70-80 %) con S_{DFT} de 1595, 2154, 1892 y $2425 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente. Los carbones Picatif y Z son micro-mesoporosos (V_{micro} cercano al 50%) con S_{DFT} de 2185 y 1460 respectivamente. Podemos observar que, si consideramos S_{av} , los valores de área superficial son más bajos para todos los carbones, lo cual indica que S_{DFT} podría estar sobreestimada. Considerando S_{av} , las diferencias entre las áreas de los carbones no son tan grandes y se observa la siguiente tendencia: $\text{CDC4} > \text{YECA} > \text{CDC1} > \text{T} > \text{Picatif} > \text{Z}$. Aunque el carbón Vulcan no resulta muy atractivo para su utilización en supercondensadores debido a su baja área superficial (S_{BET} de $243 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), fue utilizado en esta investigación a efectos comparativos.

Con respecto al tamaño de poro, la Tabla 4.1 muestra que el tamaño de poro medio (L_0) varía desde 0.7 nm para el carbón microporoso T hasta 2.8 nm para el carbón mesoporoso CDC2. Los carbones YECA y CDC4 presentan unas propiedades texturales muy parecidas, puesto que además de tener valores de área superficial y V_{micro} parecidos, presentan también un tamaño de poro muy similar, 1.1 y 1.07 nm respectivamente. Los carbones Picatif y Z muestran un tamaño intermedio de poro de 1.4 y 1.5 nm respectivamente. Por último, el carbón T presenta el tamaño más pequeño de poro, 0.7 nm, seguido por CDC1 con 0.89 nm. Estos datos se correlacionan con la baja área efectiva (S_e) obtenida para estos carbones, 300 y $433 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ respectivamente. Conviene recordar aquí que S_e se calculó considerando sólo el área correspondiente a poros mayores de 0.8 nm, siendo válido por lo tanto para electrolitos con iones de este tamaño.

4.1.3 Determinación de grupos funcionales superficiales

Una vez estudiadas las propiedades texturales de los carbones se investigó la química superficial de los mismos. Para ello, se utilizaron el análisis termogravimétrico (TGA) acoplado al espectrómetro de masas y la espectrometría infrarroja (FTIR). Estas técnicas permiten conocer si existen funcionalidades en la superficie del carbón así como la naturaleza de las mismas.

4.1.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA) acoplado a espectrómetro de masas

En primer lugar, se llevaron a cabo los análisis termogravimétricos de los diferentes carbones para cuantificar la presencia de grupos funcionales. La termobalanza se acopló a un espectrómetro de masas para identificar los productos de descomposición e intentar correlacionarlos con la naturaleza química de los grupos funcionales superficiales de los carbones. En la Figura 4.3 se recogen los resultados correspondientes al análisis termogravimétrico de los distintos carbones.

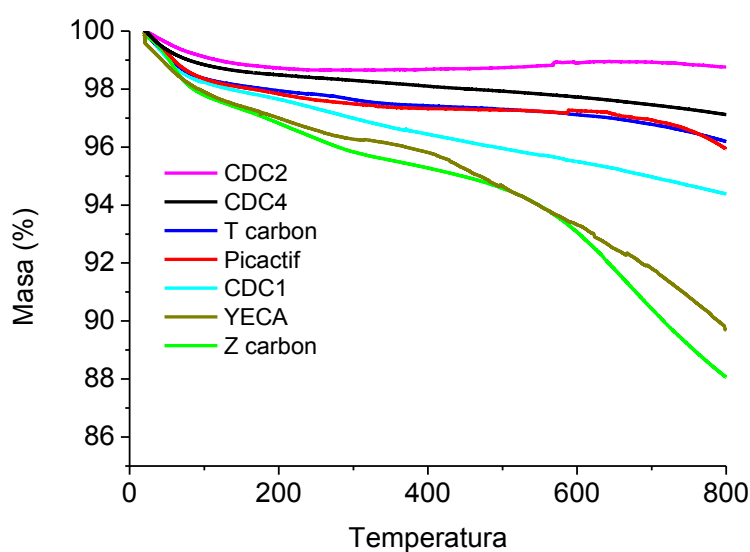


Figura 4.3. Análisis termogravimétrico (TGA) de los diferentes carbones en atmósfera de argón, rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

En cada curva, podemos diferenciar dos regiones. La primera corresponde al rango de temperaturas desde 25°C hasta $100\text{--}150^{\circ}\text{C}$, con pérdida de masa debida a la deshidratación de los materiales. La segunda región hasta 800°C puede ser interpretada en términos de descomposición de los grupos funcionales superficiales¹³⁵.

La curva del CDC2 muestra la menor pérdida de masa en la segunda región de la curva ($\sim 0.2\%$), indicando que la presencia de grupos funcionales es despreciable en este carbón. A continuación tenemos el CDC4 con una pérdida de masa del 1.4% en la misma región. Las curvas de los carbones T y Picatif son muy similares,

mostrando una pérdida de masa alrededor al 2% entre 150-800°C. La curva del carbón CDC1 presenta una mayor pérdida de masa, correspondiente a un 3% aproximadamente. Por último, las mayores pérdidas de masa se observan para los carbones YECA y Z, que son aproximadamente del 7% y 9% respectivamente y que se se atribuyeron a la presencia de grupos funcionales en superficie.

Los espectros de masas de los gases liberados para el carbón Z y YECA, mostraron que la naturaleza química de las funcionalidades era diferente para estos dos carbones. Por un lado, se observaron curvas correspondientes a $m/z = 44$, 12 y 2, que corresponden a iones $[\text{CO}_2]^{+\bullet}$ y $[\text{H}_2]^{+\bullet}$, en los espectros de masas de ambos carbones, indicando la presencia de grupos funcionales oxigenados. Estos picos son más intensos y aparecen en un rango más amplio de temperatura en el carbón Z que en carbón YECA, indicando un mayor porcentaje y una mayor variedad de grupos funcionales oxigenados para este carbón. Por otra parte, se observa un pico ancho entre 200-600°C correspondiente a $m/z = 69$ que sólo aparece en el carbón YECA. Este pico podría corresponder al ion $[\text{CF}_3]^+$ que ha sido atribuido en la literatura a moléculas de CF_4 en fase gas¹³⁶. No obstante, lo que parece claro es que aunque la cantidad de grupos funcionales superficiales en ambos carbones es parecida, su naturaleza química es diferente lo que puede tener efecto en las propiedades electroquímicas de ambos materiales.

4.1.3.2 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para corroborar los resultados obtenidos por análisis termogravimétrico, se realizaron espectros infrarrojos de los carbones, los cuales se recogen en la Figura 4.4. Aunque no es fácil identificar de manera concluyente los grupos funcionales en materiales carbonosos utilizando esta técnica, especialmente si la cantidad de grupos funcionales no es significativa, la presencia de grupos funcionales oxigenados en el carbón Z se observa claramente. En concreto, los dos picos a 1600 y 1710 cm^{-1} se asignaron a grupos C=O (quinonas, ácidos carboxílicos) y la banda ancha a 1200 cm^{-1} podría atribuirse a enlaces C-O presentes en alcoholes, ésteres y lactonas. No se observaron picos claros correspondientes a grupos funcionales para el resto de carbones activados a pesar de la significativa pérdida de masa observada en el termograma del carbón YECA.

Estos resultados parecen indicar que los grupos funcionales presentes en el carbón YECA son de una naturaleza química distinta que los del carbón Z.

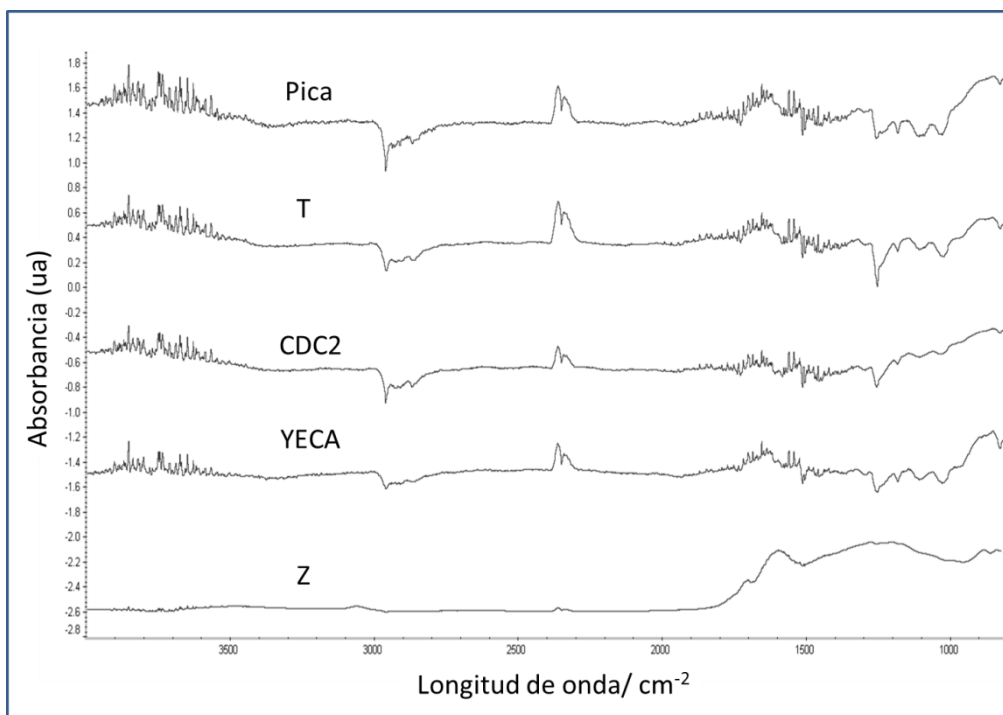


Figura 4.4 Espectros infrarrojos de los diferentes carbones investigados.

4.1.4 Caracterización microscópica: Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se utilizó un microscopio de Transmisión Tecnai 20 trabajando a 200kV para investigar la morfología de los distintos carbones. A continuación se muestran algunas de las imágenes TEM de los carbones activados estudiados.

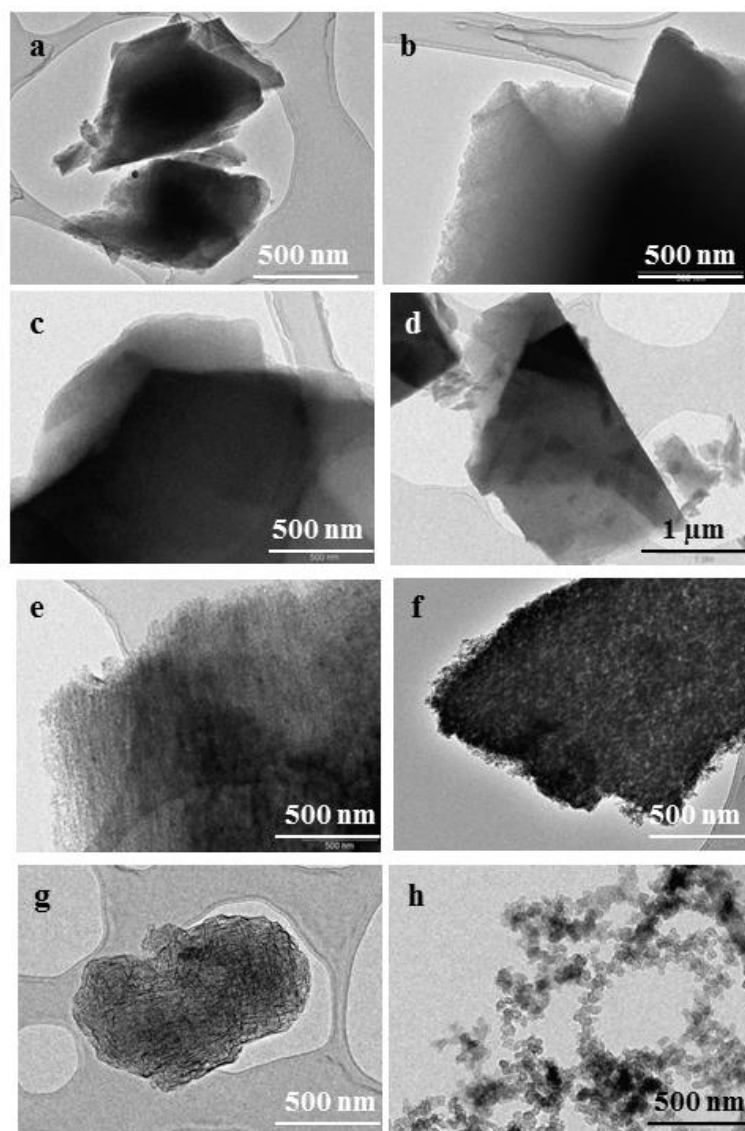


Figura 4.5. Micrografías TEM a 5000-11500 aumentos de los carbones activados a)CDC1, b) T, c)YECA, d) CDC4, e) Picactif, f) Z, g)CDC2, h) Vulcan.

En la Figura 4.5 se recogen las distintas micrografías TEM de los carbones activados a 5000-11500 aumentos. Se observa claramente como los carbones CDC1 (Figura 4.5a), T (Figura 4.5b), YECA (Figura 4.5c) y CDC4 (Figura 4.5d) presentan una morfología muy parecida con un tamaño de partícula similar. Por otro lado, el carbón Picactif (Figura 4.5e) y el Z (Figura 4.5f) presentan un aspecto diferente a los anteriores, observándose partículas en forma de esponja y partes más claras en su morfología lo cual podría indicar que estos carbones presentan una estructura porosa más abierta que los anteriores. Por último, los carbones CDC2 (Figura 4.5g) y Vulcan (Figura 4.5h) muestran una morfología totalmente diferente al resto. Para el CDC2 podemos observar

una estructura más ordenada de planos grafíticos, que se hace más evidente al utilizar más aumentos (Figura 4.6). De manera similar a los negros de carbón, el carbón presenta un tamaño de partícula muy pequeño (unos 50 nm) en comparación con el de carbones.

En la Figura 4.6 se recogen las distintas micrografías TEM de los carbones activados a 150000-500000 aumentos. Aunque los carbones T (Figura 4.6b), YECA (Figura 4.6c) y CDC4 (Figura 4.6d) siguen presentando un aspecto similar, el carbón CDC1 (Figura 4.6a) muestra a estos aumentos una morfología totalmente diferente. Se aprecia la presencia de planos grafíticos en el borde de la partícula, la cual fue comprobada tras medir el espaciado entre planos de grafeno que fue de 0.34 nm^{137} . Por otro lado, los carbones Picatif (Figura 4.6e) y Z (Figura 4.6f) presentan un aspecto muy similar. Se puede observar como la morfología de ambos carbones presenta huecos (zonas más claras de las imágenes) en la superficie, lo cual se corresponde con la presencia de mesoporos y macroporos, guardando relación con el análisis textural (Tabla 4.1) Por último, los carbones CDC2 (Figura 4.6g) y Vulcan (Figura 4.6h) presentan también planos grafíticos (confirmados por el espaciado característico entre planos de grafeno). En el caso del Vulcan estos planos están ordenados, al igual que ocurría en la superficie del CDC1, mientras que en el caso del CDC2 los planos aparecen entrecruzados.

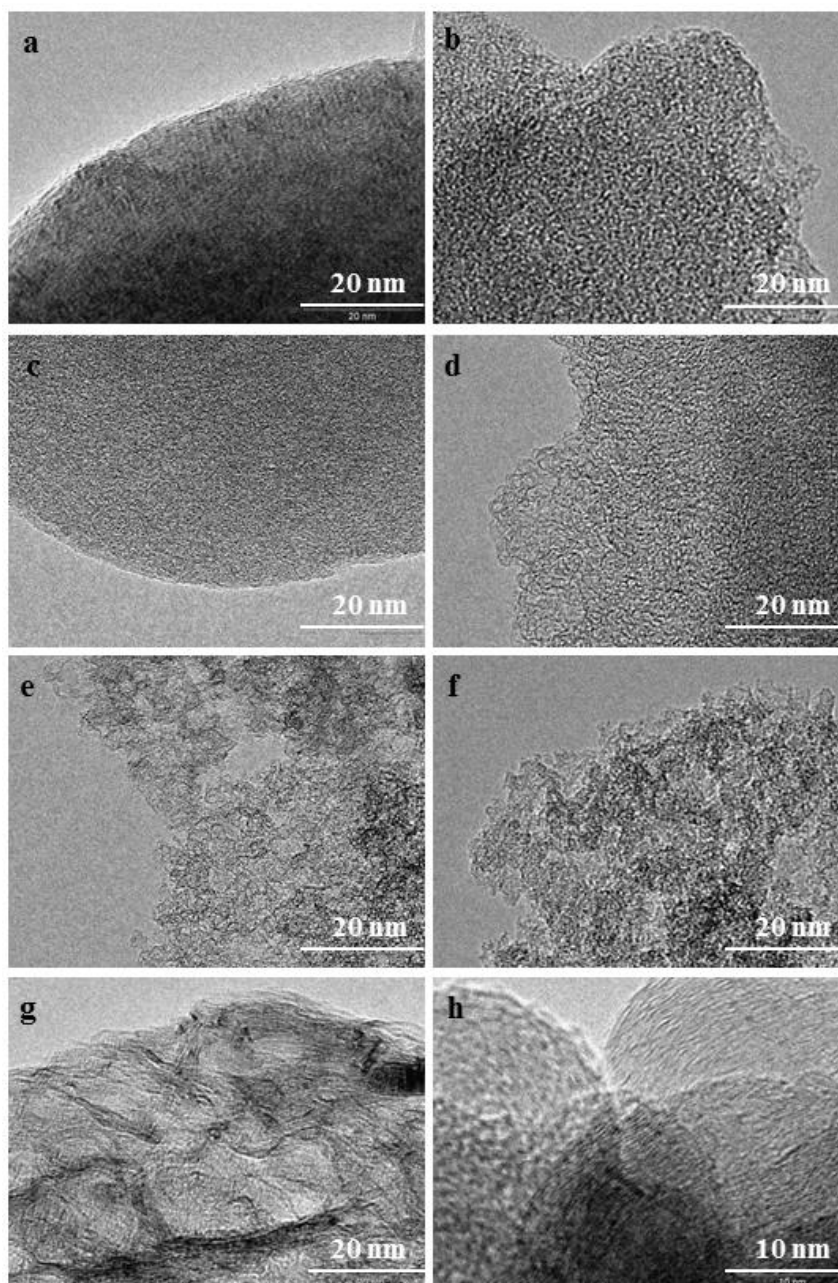


Figura 4.6. Micrografías TEM a 150000-500000 aumentos de los carbones activados a) CDC1, b) T, c) YECA, d) CDC4, e) Picatif, f) Z, g) CDC2, h) Vulcan.

Resumiendo se puede decir que en los carbones T, CDC1, YECA y CDC4 no se observa claramente la presencia de mesoporos lo cual se podría correlacionar con las propiedades texturales de estos carbones, los cuales presentan un alto contenido en microporos (75%, 78%, 72% y 81% respectivamente). Por otro lado, los carbones Picatif y Z presentan un aspecto parecido, apreciándose mesoporos en ambos casos, de

acuerdo con el contenido más bajo en microporos de estos carbones (48% y 49% respectivamente). Por último, el CDC2 y el Vulcan presentan un aspecto muy al resto. En ambos carbones se observan planos grafiticos aunque el orden de dichos planos es mayor en el carbón Vulcan, como corresponde a un negro de carbono.

4.1.5 Conductividad eléctrica

Para finalizar con la caracterización fisicoquímica de los carbones, se evaluó la conductividad eléctrica de los electrodos preparados a partir de los mismos. La conductividad eléctrica de los materiales es una propiedad muy importante a tener en cuenta, ya que puede determinar la adecuación de un carbón activado como electrodo en un supercondensador. Cuanto mayor sea la conductividad, mayor será su contribución a reducir la resistencia equivalente del sistema, y por tanto ayudará a reducir la potencia de la celda.

La Tabla 4.2 recoge los valores de conductividad eléctrica obtenidos para los electrodos de los distintos carbones activados con la proporción 70:10:10 (carbón activado: carbón black: PTFE). Como se ha mencionado en la parte experimental, las medidas fueron determinadas mediante la técnica de 4 puntas a temperatura ambiente. Como se puede observar, el valor más alto se obtiene para el CDC2, con 4.82 S cm^{-1} y el más bajo para el carbón Z con 0.12 S cm^{-1} . Algunos autores afirman que la presencia de grupos funcionales oxigenados en carbones puede tener un efecto negativo en la conductividad eléctrica por una disminución de los electrones π deslocalizados disponibles^{132,138}. Este hecho se observa claramente aquí, pues el valor más alto corresponde al CDC2, que presentaba ausencia de grupos funcionales y el más bajo al carbón Z, que mostraba una cantidad significativa de grupos funcionales oxigenados (TGA y FT-IR). Para el resto de carbones se obtuvieron valores intermedios.

Tabla 4.2. Conductividad eléctrica de los carbones estudiados

Carbón	Vulcan	Picatif	YECA	Zcarbón	T carbón	CDC1	CDC2	CDC4
σ (S cm ⁻¹)	1.45	0.25	0.20	0.12	0.93	0.65	4.82	0.21

4.1.6 Conclusiones

Las propiedades texturales, superficiales y morfológicas de 8 carbones activados junto con su conductividad eléctrica han sido investigadas. Los carbones estudiados presentan características texturales muy diferentes, en cuanto a superficie específica, volumen de poro y tamaño de poro. De forma resumida se puede decir que los carbones T, CDC1, YECA y CDC4 son fundamentalmente microporosos, los carbones Picatif y Z presentan una porosidad mixta con presencia de microporos y mesoporos y el CDC2 es fundamentalmente mesoporoso.

El análisis termogravimétrico señala la presencia de grupos funcionales para el carbón Z y para el carbón YECA en aproximadamente la misma proporción (7-9% en peso). Sin embargo, el estudio de la química superficial de los carbones mediante espectroscopía de infrarrojos parece indicar que la naturaleza química de estos grupos es diferente. De hecho, la espectroscopía infrarroja revela la presencia inequívoca de grupos funcionales oxigenados para el carbón Z y la ausencia de éstos para el resto de carbones.

La presencia de mesoporos en los carbones Picatif y Z ha sido confirmada tanto por isothermas de adsorción-desorción de N₂ como por microscopía TEM. Aunque no es posible afirmar categóricamente la presencia de microporos por microscopía TEM, los carbones con alto contenido en microporos (T, CDC1, YECA y CDC4) presentaron un aspecto muy parecido en las imágenes TEM. Adicionalmente, las micrografías TEM de los carbones han permitido identificar la presencia de planos grafiticos en los carbones Vulcan, CDC1 y CDC2, lo cual puede relacionarse con los valores más altos de conductividad.

4.2 Propiedades capacitivas de carbones en electrolitos convencionales y su utilización en supercondensadores

4.2.1 Introducción

Los condensadores electroquímicos basados en materiales de carbón, almacenan la energía mediante la formación de la doble capa eléctrica, que es un fenómeno electrostático que ocurre en la interfase electrodo-electrolito⁶¹. Aunque la formación de la doble capa eléctrica depende del área superficial del material, otros parámetros texturales como el tamaño de poro, la distribución de tamaño de poro o la tortuosidad de la porosidad son muy importantes ya que pueden limitar la accesibilidad de un electrolito determinado⁵⁹. Además, a menudo existen contribuciones redox relacionadas con la transferencia de carga de ciertos grupos funcionales presentes en la superficie y que dan lugar a fenómenos de pseudocapacitancia¹³⁹. En estos casos, la capacitancia del material tiene dos contribuciones: la capacitancia asociada a la doble capa eléctrica y la pseudocapacitancia.

En este capítulo se estudia en detalle la influencia de las propiedades texturales y superficiales de los carbones activados en el comportamiento electroquímico de los mismos en tres electrolitos diferentes. Los carbones investigados (Picatif, CDC1, CDC2, Z, T y Vulcan) fueron seleccionados por sus diferentes propiedades texturales, morfológicas y químicas (presencia de grupos funcionales en la superficie del carbón) evaluadas en el capítulo anterior. Como electrolito se eligieron dos electrolitos acuosos y uno orgánico (H_2SO_4 0.5 M, K_2SO_4 0.5 M y TBAPF_6 0.5 M en acetonitrilo) ya que se trata de electrolitos estándar utilizados en la fabricación de supercondensadores comerciales. El comportamiento electroquímico de los electrodos y supercondensadores fue estudiado con el fin de disponer de una perspectiva general de las prestaciones de los distintos carbones activados en los distintos electrolitos y de determinar además, cómo afectan las propiedades fisicoquímicas de los carbones utilizados en el comportamiento electroquímico de los supercondensadores en función del electrolito empleado.

Las propiedades capacitivas de los carbones activados se estudiaron a partir de voltametría cíclica utilizando una configuración de tres electrodos mientras que las prestaciones de los supercondensadores se investigaron tanto mediante ciclos de carga-descarga galvanostática como mediante ensayos de espectroscopía de impedancias en configuración de dos electrodos. En la última parte del capítulo, se investiga el efecto de

utilizar colectores de corriente de diferente grosor en las propiedades capacitivas de los carbones. Los detalles de la preparación de los electrodos así como el montaje experimental para la caracterización electroquímica se han detallado en el capítulo experimental.

4.2.2 Propiedades capacitivas de los carbones en medio ácido

Con el fin de evaluar el comportamiento electroquímico de los diferentes carbones en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M) se llevaron a cabo voltametrías cíclicas en celdas de 3 electrodos utilizando Ag/AgCl como electrodo de referencia y una malla de Pt como contraelectrodo. Los electrodos fueron preparados por el método de prensado a partir de una pasta compuesta de carbón activo (70%), negro de carbono (20%) y politetrafluoroetileno (10%) depositada sobre una malla de acero inoxidable de 500 μm . La Figura 4.7 muestra las voltametrías cíclicas de los distintos carbones activados en H_2SO_4 0.5 M a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} .

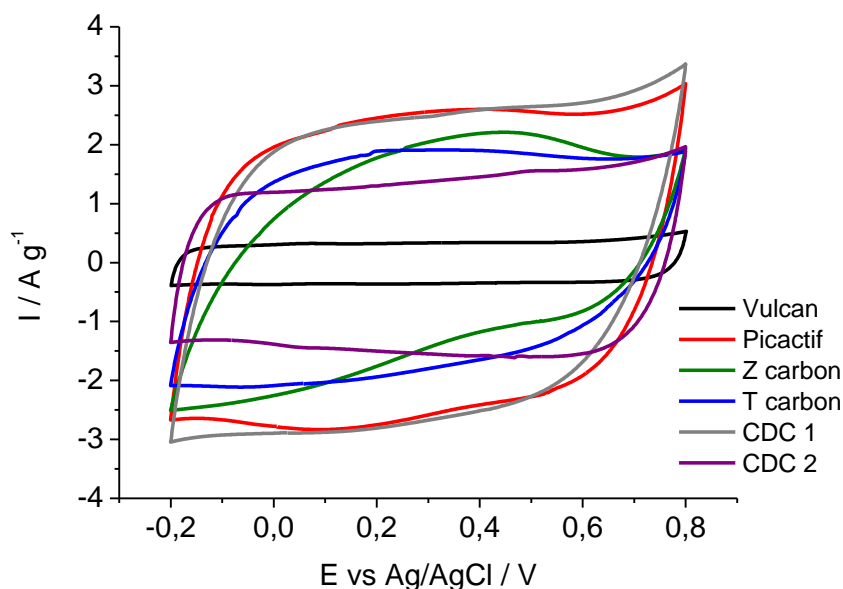


Figura 4.7. Voltametrías cíclicas de los distintos carbones activados en H_2SO_4 0.5 M a 20 mV s^{-1} .

Las voltametrías cíclicas de todos los carbones a excepción del carbón Z son prácticamente rectangulares, lo cual es característico de un comportamiento puramente capacitivo. Esto está de acuerdo con la ausencia de una cantidad significativa de grupos funcionales en estos carbones (Vulcan, Picactif, T, CDC1 y CDC2). Por otro lado, se sabe que la presencia de grupos funcionales con grupos susceptibles de sufrir procesos redox, dan lugar al fenómeno de pseudocapacitancia¹³⁹. La existencia de este fenómeno se traduce en una distorsión en la forma idealmente rectangular de la voltametría cíclica. Por lo tanto, la voltametría cíclica distorsionada del carbón Z en medio ácido podría atribuirse a la presencia significativa de grupos funcionales superficiales de carácter oxigenado, los cuales fueron evidenciados mediante análisis termogravimétrico (pérdida de peso del 9%) y espectroscopía infrarroja (Figura 4.3 y Figura 4.4).

La capacitancia específica de los carbones (C_{ma}) se calculó a partir de la integración de las curvas de voltametría cíclica (Ecuación 3.11) teniendo en cuenta la masa de material activo del electrodo. El efecto de la velocidad de barrido en la capacitancia específica de los diferentes carbones (C_{ma}) se muestra en la Figura 4.8.

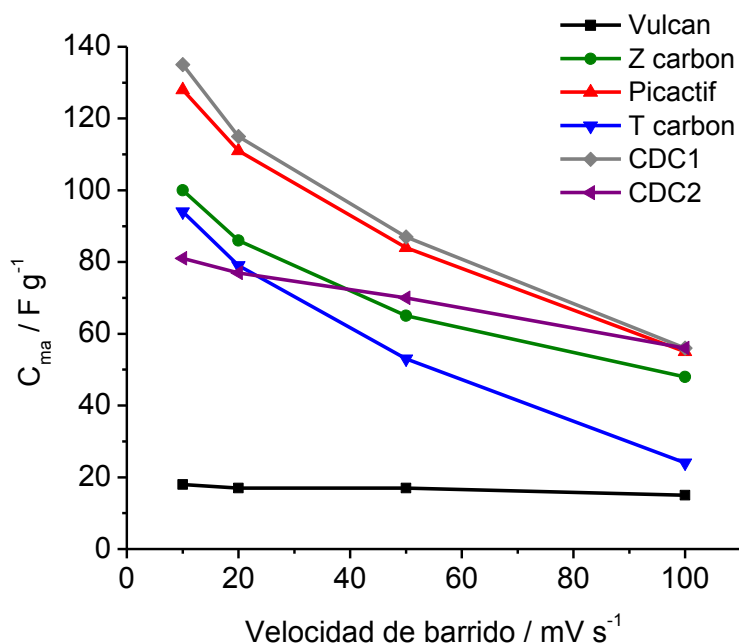


Figura 4.8. Capacitancia específica frente a velocidad de barrido de los carbones activados en H_2SO_4 0.5 M.

Como cabía esperar, la C_{ma} está afectada por la velocidad de barrido en todos los carbones activados. Algunos autores afirman que esta dependencia se debe a la estructura porosa del material activo^{7,116}. A velocidades de barrido bajas, los iones del electrolito tienen tiempo para difundir en los poros más pequeños, lo que produce un aumento significativo en los valores de capacitancia específica. Sin embargo, a velocidades de barrido altas, los iones disponen de mucho menos tiempo para difundir en estos poros, con lo que la fracción de superficie accesible se reduce, provocando una disminución en los valores de capacitancia. En la Figura 4.8 podemos observar que para todos los carbones activados microporosos (carbón T, CDC1, Z y Picatif) el efecto de la velocidad de barrido es más importante que para carbones mesoporosos (CDC2 y Vulcan). La disminución de la C_{ma} con la velocidad de barrido es menos pronunciada para CDC2 y casi inapreciable para el Vulcan debido posiblemente a la presencia de poros de mayor tamaño que facilitan la difusión de iones. La disminución más acusada tiene lugar para el carbón microporoso T, que presenta el tamaño medio de poro más pequeño ($L_0 = 0.7$ nm). En este sentido, la C_{ma} del carbón T en medio ácido cae desde 94 F g^{-1} a velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} hasta 25 F g^{-1} cuando se aumenta la velocidad de barrido hasta 100 mV s^{-1} , mientras que para el carbón mesoporoso CDC2 con un tamaño de poro mayor ($L_0 = 2.8$ nm), la C_{ma} cae sólo desde 81 F g^{-1} a 56 F g^{-1} en las mismas condiciones. Merece la pena destacar que el carbón CDC2, que presenta unos de los menores valores de C_{ma} a velocidades lentas (81 F g^{-1} a 10 mV s^{-1}), alcanza la misma capacitancia específica que los carbones Picatif y CDC1 a 100 mV s^{-1} . Esto es debido al tipo de porosidad de este carbón, que al ser más abierta facilita la difusión de iones incluso a velocidades de barrido altas en las que la limitación por efectos difusivos es muy importante en el caso de carbones microporosos. Este efecto es aún más acusado en el caso de Vulcan, donde la capacitancia sufre sólo una ligera caída desde 18 F g^{-1} a 15 F g^{-1} , posiblemente debido a la escasa porosidad de este carbón. Los valores tan pequeños de C_{ma} se deben a su baja superficie específica que no supera los $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Una vez investigadas las propiedades electroquímicas de los electrodos individuales en medio ácido se procedió al montaje de los supercondensadores. Los supercondensadores se construyeron enfrentando dos electrodos del mismo carbón y

aproximadamente la misma masa (supercondensadores simétricos) entre los cuales se introdujo un papel separador impregnado con electrolito ácido (H_2SO_4 0.5 M). Los supercondensadores fueron cargados desde 0 V hasta 1 V para evitar la electrolisis del agua a mayores potenciales y se utilizaron diferentes intensidades de corriente de carga-descarga (5, 10 y 20 mA cm^{-2}). La Figura 4.9 muestra los perfiles de carga-descarga de los diferentes supercondensadores con H_2SO_4 0.5 M a 10 mA cm^{-2} .

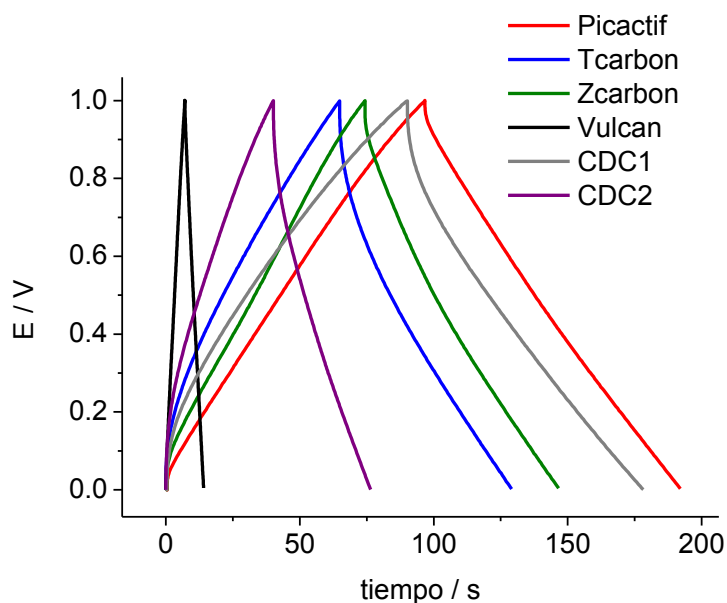


Figura 4.9. Curvas de carga-descarga galvanostática de supercondensadores en H_2SO_4 0.5 M a 10 mA cm^{-2} entre 0 y 1 V.

En este electrolito los perfiles de carga-descarga son prácticamente lineales y no se observan distorsiones importantes debidas a fenómenos pseudocapacitivos con ninguno de los carbones. La capacitancia de los supercondensadores (C_{Cell}) se obtuvo de la pendiente de la curva de descarga atendiendo a la Ecuación 3.12. A partir de la Ecuación 3.15 se estimaron los valores de capacitancia específica (C_{ma}) de los diferentes carbones. La variación de este parámetro con la intensidad de corriente para los diferentes carbones se muestra en la Figura 4.10.

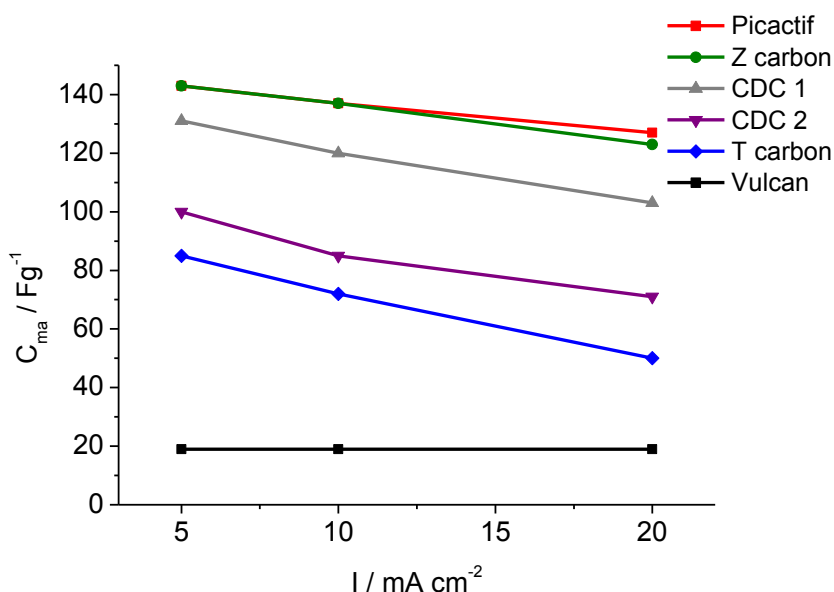


Figura 4.10. Variación de la C_{ma} de los carbones activados en H_2SO_4 0.5 M con la intensidad de corriente.

Al igual que ocurría con la velocidad de barrido en voltametría cíclica, la C_{ma} también disminuye al aumentar la intensidad de corriente de descarga. No obstante, las diferencias son menos acusadas puesto que el rango de intensidades de corriente que se ha estudiado es menor que el rango de velocidades de barrido. En el caso de Vulcan, debido a su textura no porosa, la C_{ma} es independiente de la intensidad de corriente al igual que lo era de la velocidad de barrido en los rangos investigados. Los valores más altos de C_{ma} se obtienen para el Picatif y para el carbón Z y son de 143 F g^{-1} a 5 mA cm^{-2} , seguidos de cerca por el CDC1 con 131 F g^{-1} . Para el CDC2 y el carbón T se obtienen valores intermedios de 100 F g^{-1} y 84 F g^{-1} respectivamente. Al igual que ocurría en los ensayos de voltametría cíclica el carbón Vulcan presenta la capacitancia más baja que apenas supera los 20 F g^{-1} .

En general, los valores de C_{ma} obtenidos a partir de los ensayos de carga-descarga son ligeramente superiores a los obtenidos a partir de voltametría cíclica. Por ejemplo, para el carbón Picatif se obtuvieron 130 F g^{-1} a 10 mV s^{-1} en voltametría cíclica y 143 F g^{-1} a 5 mA cm^{-2} en carga-descarga. Estas diferencias se pueden atribuir a las diferentes configuraciones de celda utilizadas en cada ensayo (celdas de tres y de dos electrodos) y a la diferente naturaleza de los propios ensayos (ensayos de voltametría cíclica y ensayos de carga-descarga)¹⁴⁰. En este sentido, es importante

señalar que en los ensayos de carga-descarga se utiliza una configuración de dos electrodos que permite el cálculo de la capacitancia del supercondensador (C_{Cell}). A partir de ahí, el cálculo de la capacitancia específica del carbón (C_{ma}) se estima sólo de manera indirecta y a partir de ciertas suposiciones (ambos electrodos tienen la misma masa y la misma capacitancia) utilizando la ecuación $C_{\text{ma}} = 4C_{\text{cell}}$. En cambio, en los ensayos de voltametría cíclica se utiliza una configuración de 3 electrodos en la que el electrodo de trabajo es el material objeto de estudio y el cálculo de C_{ma} se lleva a cabo de manera directa, sin la necesidad de suposiciones.

Para completar la información obtenida acerca del comportamiento electroquímico de los supercondensadores se realizaron ensayos de espectroscopía de impedancia. El diagrama de Nyquist obtenido para los diferentes carbones activados en medio ácido se muestra en la Figura 4.11.

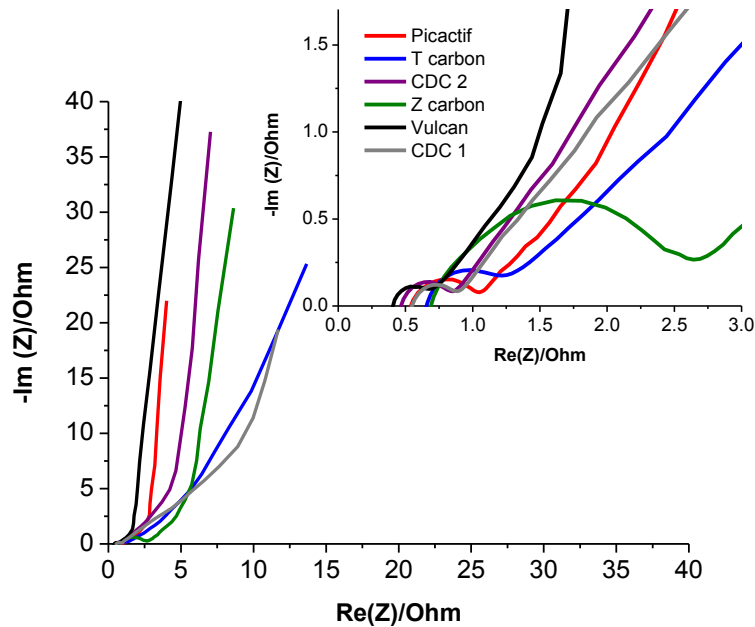


Figura 4.11. Diagrama de Nyquist de los diferentes supercondensadores en H_2SO_4 0.5 M.

A altas frecuencias, la ampliación de la Figura 4.11 muestra la presencia de un semicírculo en todos los supercondensadores. Este semicírculo ha sido descrito como una resistencia de pseudotransferencia asociada con la estructura porosa del electrodo¹⁰¹. La curva de impedancia del carbón Z muestra un semicírculo mucho más

grande que el resto de carbones. Se ha publicado en la bibliografía que este semicírculo podría estar influenciado por la presencia de grupos funcionales¹²⁷. En concreto, la resistencia de polarización del supercondensador aumenta con la cantidad de grupos funcionales. Por tanto, el gran semicírculo observado para el carbón Z puede explicarse por la presencia de grupos funcionales oxigenados, los cuales fueron identificados en el capítulo anterior por análisis termogravimétrico y espectroscopía infrarroja. Podemos observar también, en la ampliación de la Figura 4.11, que la forma del semicírculo depende del material activo para el resto de supercondensadores. Después del carbón Z, el carbón T es el que presenta el semicírculo más grande y el carbón Vulcan el más pequeño. Las diferencias existentes en la distribución de tamaño de poro podrían explicar estos resultados: la porosidad abierta del carbón Vulcan facilita la accesibilidad del electrolito dando lugar a una resistencia de pseudotransferencia más baja, mientras que la estructura microporosa del carbón T, con poros muy pequeños ($L_0=0.7$ nm), da lugar a una resistencia más alta. Para el resto de carbones se obtienen resultados intermedios.

A bajas frecuencias, los materiales puramente capacitivos muestran una línea vertical en el diagrama de Nyquist, mientras que la presencia de efectos difusivos, típica de materiales microporosos, se observa por la aparición de una línea inclinada que alcanza un ángulo de 45 grados cuando el comportamiento es puramente difusivo (contribución de Warburg). En el diagrama de Nyquist de la Figura 4.11 se observa que la parte imaginaria de la impedancia aumenta de manera brusca para Vulcan, CDC2, Picatif y carbón Z mostrando el comportamiento capacitivo del supercondensador. Sin embargo, esta tendencia es distinta para los carbones T y CDC1. Para el carbón CDC1 el aumento de la parte imaginaria sólo se observa a muy bajas frecuencias, de acuerdo con su alto porcentaje de microporos (72%) evaluado en el capítulo anterior. Para el carbón T no aparece la línea vertical, mostrando que la contribución difusiva a la impedancia es especialmente importante en este carbón, lo cual guarda relación no sólo con el elevado porcentaje de microporos (75%) sino con el pequeño tamaño de poro (0.7 nm) de este carbón.

4.2.3 Propiedades capacitivas de los carbones en medio neutro

Una vez investigadas las propiedades capacitivas de los distintos carbones en medio ácido, se continuó la investigación en electrolito neutro. La Figura 4.12 muestra las voltametrías de los distintos carbones activados en K_2SO_4 0.5 M a una velocidad de 20 mV s^{-1} .

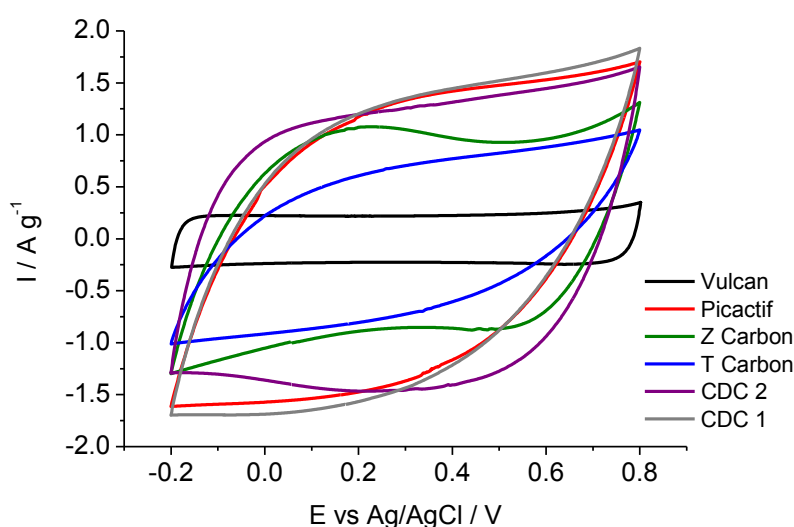


Figura 4.12. Voltametrías cíclicas de los distintos carbones activados en K_2SO_4 0.5 M a 20 mV s^{-1}

Al igual que en el caso del electrolito ácido, no se observan distorsiones importantes en las curvas de voltametría cíclica de los carbones, a excepción del carbón Z, donde se observa una pequeña deformación, la cual puede atribuirse a la presencia de grupos funcionales. Por otro lado, la conductividad de este electrolito es menor que la del H_2SO_4 , debido posiblemente al mayor tamaño de los iones potasio. Esta característica se ve reflejada en la mayor resistividad que presentan en general las curvas de voltametría cíclica en electrolito neutro, donde se observan curvas más inclinadas que en el caso anterior. Este efecto se observa de manera más acentuada para el carbón T, pues además de la menor conductividad del electrolito, la presencia mayoritaria de poros pequeños en este carbón dificulta la difusión de los iones potasio.

La capacitancia específica (C_{ma}) de los carbones a diferentes velocidades de barrido se muestra en la Figura 4.13. En este electrolito, los carbones Picatif, CDC1 y CDC2

muestran valores bastante similares alrededor de 60 F g^{-1} a velocidades de barrido intermedias de 20 mV s^{-1} . Para Z, T y Vulcan los valores de C_{ma} son inferiores, especialmente para este último, obteniéndose 53 F g^{-1} para Z, 47 F g^{-1} para T y 13 F g^{-1} para Vulcan a 20 mV s^{-1} .

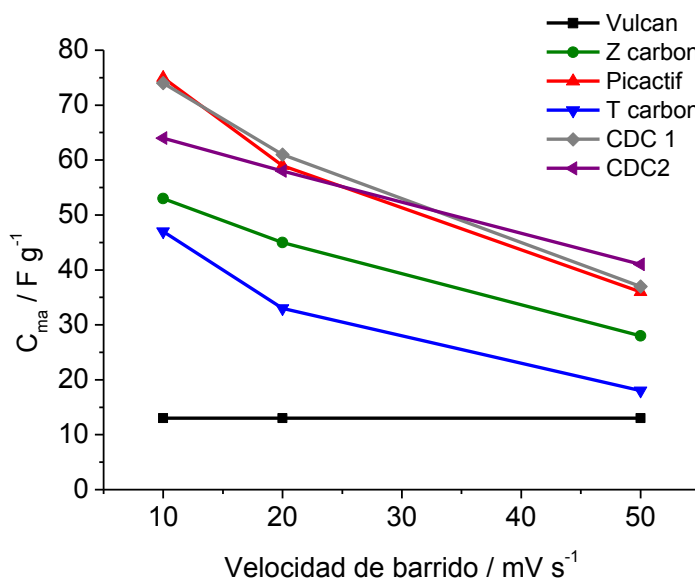


Figura 4.13. Capacitancia específica frente a velocidad de barrido para los carbones activados en K_2SO_4 0.5 M.

Al igual que ocurría en medio ácido, la C_{ma} está afectada por la velocidad de barrido en todos los carbones activados aunque esta dependencia es menos pronunciada para CDC2 y prácticamente inexistente para Vulcan, debido posiblemente a la presencia de poros de mayor tamaño en el primero y a la ausencia de porosidad en el segundo. De hecho, el carbón mesoporoso CDC2 presenta los mayores valores de C_{ma} a intensidades de 50 mV s^{-1} . En medio ácido este carbón alcanzaba la misma C_{ma} que el carbón CDC1 y Picatif a 100 mV s^{-1} . En electrolitos con una conductividad más baja como el K_2SO_4 , la variación de la C_{ma} con la velocidad de barrido en materiales microporosos es aún más acentuada, observándose por ejemplo para CDC1 una caída desde 74 F g^{-1} a 10 mV s^{-1} hasta 41 F g^{-1} a 50 mV s^{-1} . Esta es la razón por la cual el CDC2 es capaz de superar en C_{ma} a los carbones microporosos Picatif y CDC1 ya a 50 mV s^{-1} .

Una vez investigadas las propiedades electroquímicas de los electrodos individuales en celdas de tres electrodos, se procedió al ensamblaje de supercondensadores simétricos con el electrolito neutro. De manera análoga a los ensayos en medio ácido, los supercondensadores fueron cargados y descargados desde 0 V hasta 1 V a diferentes intensidades de corriente (5, 10 y 20 mA cm⁻²), obteniéndose perfiles similares a los mostrados en la Figura 4.14.

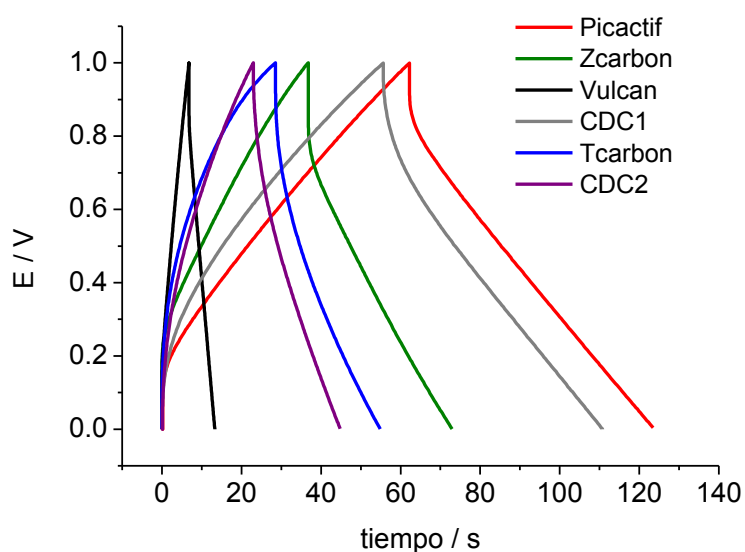


Figura 4.14. Curvas de carga-descarga galvanostática de supercondensadores en K_2SO_4 0.5 M a 10 mA cm⁻² entre 0 y 1 V.

Al igual que ocurría en medio ácido, no se observan distorsiones en los perfiles de carga-descarga, a excepción del carbón T, cuyo perfil se desvía de la linealidad. Esto podría deberse a la mayor dificultad de los iones potasio para penetrar en los poros tan pequeños de este carbón. Al igual que en el caso anterior se calcularon las C_{ma} a partir de las pendientes en la descarga a diferentes intensidades de corriente para todos los carbones. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 4.15.

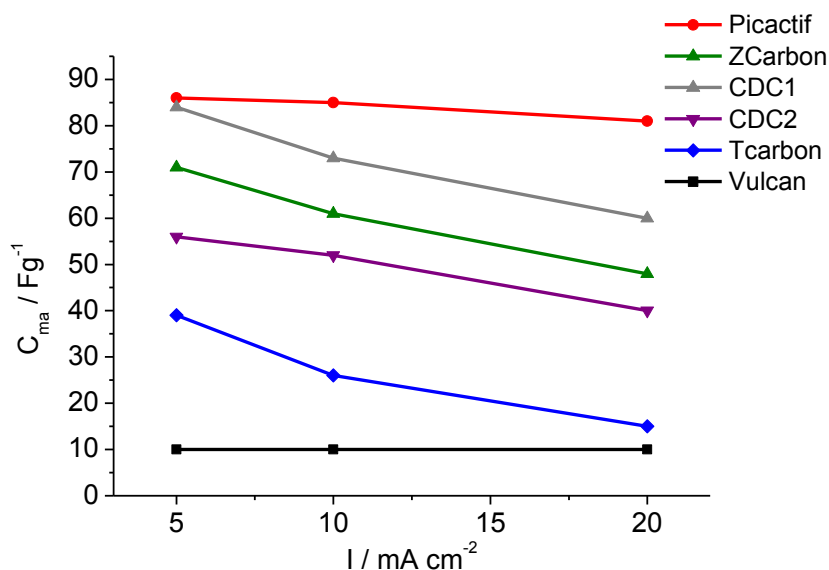


Figura 4.15. Variación de la C_{ma} con la intensidad de corriente de los carbones activados en K_2SO_4 0.5 M.

Los valores de capacitancia siguen una tendencia similar a la obtenida mediante voltametría cíclica siendo el valor más alto de 86 F g^{-1} para el carbón Picatif a 5 mA cm^{-2} , seguido del CDC1, carbón Z, CDC2, carbón T y Vulcan. Al aumentar la corriente hasta 20 mA cm^{-2} el carbón T sufre una mayor caída en los valores de capacitancia pasando de 40 F g^{-1} hasta 15 F g^{-1} .

Análogamente al caso de medio ácido, los valores de C_{ma} son en general ligeramente superiores a los obtenidos mediante voltametría cíclica. La explicación la encontramos de nuevo en la diferente configuración de celda utilizada en un caso y en otro así como en el diferente ensayo realizado.

4.2.4 Propiedades capacitivas de los carbones en medio orgánico

Por último, se investigaron las propiedades capacitivas de los distintos carbones en electrolito orgánico. La Figura 4.16 muestra las voltametrías cíclicas de los distintos carbones activados en $TBAPF_6$ 0.5 M en acetonitrilo a una velocidad de 20 mV s^{-1} . A diferencia de las voltametrías realizadas en medio acuoso, el rango de

potencial elegido en este electrolito fue mayor debido a su mayor estabilidad electroquímica.

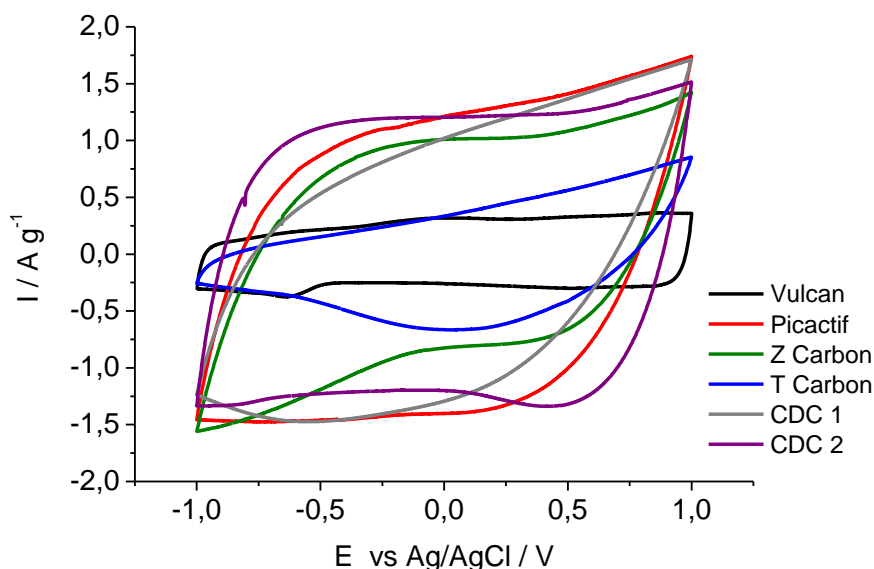


Figura 4.16. Voltametrías cíclicas de los distintos carbones activados en $TBAPF_6$ 0.5 M en acetonitrilo a 20 mV s^{-1} .

Cabe destacar la forma tan distorsionada de la voltametría del carbón T en este electrolito. Esta distorsión podría deberse a que los iones del electrolito orgánico son demasiado voluminosos como para poder penetrar fácilmente en los pequeños poros de este carbón microporoso. En ocasiones, este tipo de voltametrías cíclicas de formas asimétricas se explican por el hecho de que en algunos materiales, la capacidad de electroadsorción de cationes y de aniones es diferente, en especial si el tamaño de los iones ($TBA^+ \sim 1 \text{ nm}^{141}$; $PF_6^- \sim 0.55 \text{ nm}^{142}$) es similar al tamaño medio de los poros ($L_0 = 0.7 \text{ nm}$). En el caso concreto del carbón T, la forma de la voltametría parece indicar una mayor afinidad del carbón T hacia la electroadsorción de aniones, coincidiendo con el barrido hacia voltajes más positivos, que de cationes.

La capacitancia específica (C_{ma}) de los carbones a diferentes velocidades de barrido se muestra en la Figura 4.17.

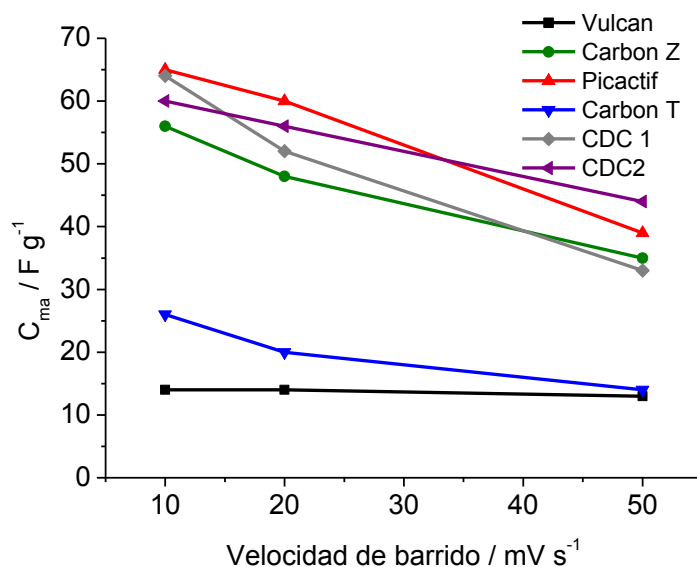


Figura 4.17. Capacitancia específica frente a velocidad de barrido para los carbones activados en $TBAPF_6$ 0.5 M en acetonitrilo.

En este electrolito, se obtienen valores de 65 F g^{-1} para los carbones Picatif y CDC1 a 10 mV s^{-1} , seguidos muy cerca por los carbones CDC2 y Z, mientras que los carbones T y Vulcan presentan valores claramente inferiores. Como podía predecirse por la curva de voltametría distorsionada correspondiente al carbón T, la C_{ma} de este carbón presenta valores muy bajos incluso a bajas velocidades de barrido (25 F g^{-1} a 10 mV s^{-1}). Este hecho guarda también relación con la baja área accesible (S_e) de este carbón, como consecuencia de su tamaño de poro medio ($L_0 = 0.7 \text{ nm}$). Aunque el valor de S_e no debe utilizarse de forma estricta con el electrolito orgánico, si podría utilizarse para, al menos de forma cualitativa, explicar el comportamiento electroquímico del carbón T en este electrolito.

De manera similar a lo observado en electrolitos acuosos la C_{ma} disminuye al aumentar velocidad de barrido en todos los carbones activados. Tal y como ocurría en medio acuoso, la dependencia de la C_{ma} con la velocidad de barrido es menos pronunciada para CDC2 e inapreciable para Vulcan, debido posiblemente a la porosidad abierta en el caso del CDC2 y a la textura no porosa en el caso del Vulcan. En electrolitos con iones voluminosos (como el caso de electrolitos orgánicos) con una conductividad mucho más baja que los electrolitos acuosos, la variación de la C_{ma} con la velocidad de barrido es aún más acusada, especialmente en materiales

microporosos. En este electrolito el carbón mesoporoso CDC2 presenta los mayores valores de C_{ma} a 50 mV s^{-1} e incluso sobrepasa la C_{ma} del CDC1 ya a 20 mV s^{-1} .

Una vez investigadas las propiedades electroquímicas de los electrodos individuales, se procedió al ensamblaje de supercondensadores simétricos en medio orgánico. La Figura 4.18 muestra los perfiles de carga-descarga obtenidos para los distintos supercondensadores simétricos que, para este electrolito fueron cargados desde 0 V hasta 2 V. Aunque los perfiles son prácticamente lineales para la mayoría de carbones, el perfil de carga del carbón T se desvía de la linealidad. Esto se puede correlacionar con la correspondiente curva distorsionada observada mediante voltametría cíclica y explicarse por las razones arriba descritas.

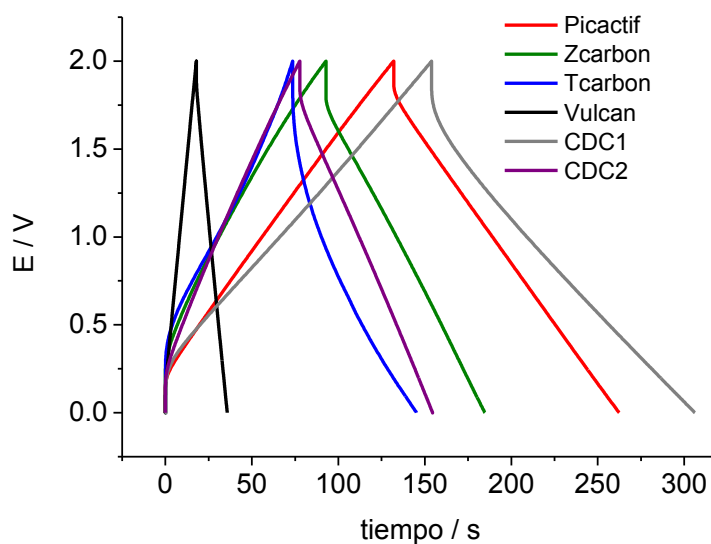


Figura 4.18. Curvas de carga-descarga galvanostática de supercondensadores en TBAPF_6 0.5 M a 10 mA cm^{-2} entre 0 y 2 V.

Al igual que en el caso de electrolitos acuosos, se calcularon las C_{ma} a partir de las pendientes de descarga a diferentes intensidades de corriente para todos los carbones tal y como se muestra en la Figura 4.19.

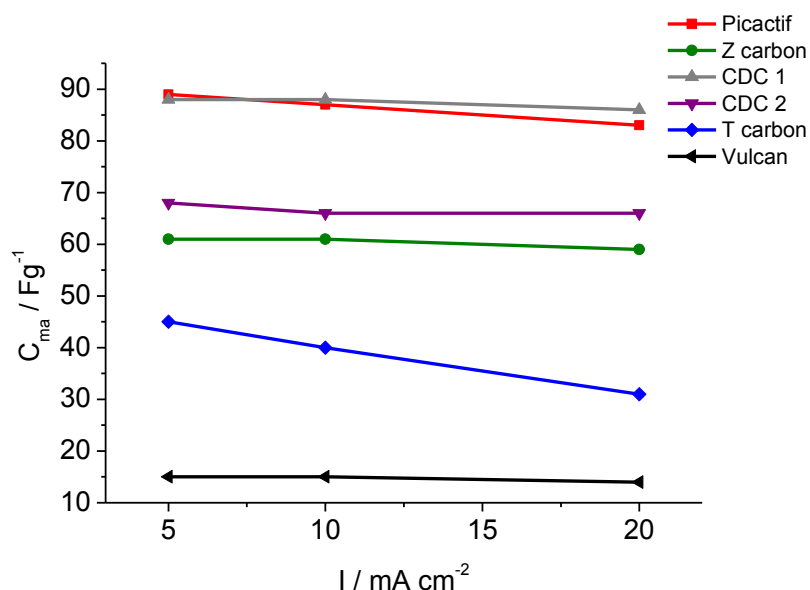


Figura 4.19. Variación de la C_{ma} con la intensidad de corriente de los carbones activados en $TBAPF_6$ 0.5 M en acetonitrilo.

En este electrolito, los valores más altos de capacitancia se obtienen para el carbón Picatif y CDC1 a 5 mA cm⁻² que alcanzan los 90 F g⁻¹, seguidos por el CDC2 y el carbón Z con valores en torno a 65 F g⁻¹. Los valores más bajos se obtienen de nuevo para el carbón T, con 45 F g⁻¹ y Vulcan con 15 F g⁻¹. Cabe destacar la significativa disminución de C_{ma} con la intensidad para el carbón microporoso T que pasa de 45 F g⁻¹ a 5 mA cm⁻² a 30 F g⁻¹ a tan solo 20 mA cm⁻² la cual guarda relación con la tendencia observada anteriormente mediante voltametría cíclica y que se ha explicado por el pequeño tamaño de los poros de este carbón. Como ocurriría con los otros electrolitos y debido a las razones ya mencionadas los valores de C_{ma} obtenidos a partir de estos ensayos son algo mayores que los obtenidos a partir de voltametría cíclica, aunque en todos los electrolitos la tendencia se mantiene.

4.2.5 Comparación de las propiedades capacitivas de los distintos carbones y supercondensadores en los distintos electrolitos

En los apartados anteriores se han mostrado y discutido las propiedades electroquímicas de los diferentes carbones en cada uno de los 3 electrolitos por separado. En este apartado se discuten los valores de capacitancia y ESR obtenidos en los tres electrolitos de manera conjunta para completar el análisis. De esta manera, se dispone de una visión global, donde se puede distinguir en qué medida afectan las propiedades fisicoquímicas de los carbones en la capacitancia y ESR de los supercondensadores dependiendo del electrolito utilizado.

En la Figura 4.20 se recogen los valores de capacitancia (C_{ma}) de los carbones activados en los 3 electrolitos diferentes calculados mediante voltametría cíclica a 20 mV s^{-1} . Los valores más altos se obtienen en medio ácido, mientras que en medio neutro y orgánico las capacitancias C_{ma} son muy parecidas, a excepción del carbón T donde la C_{ma} en electrolito orgánico es significativamente menor que en electrolito neutro. Este carbón presenta el menor tamaño de poro ($\sim 0.7 \text{ nm}$) de los carbones estudiados, por lo que para un electrolito orgánico con iones de gran tamaño, la superficie específica disponible de este carbón es considerablemente menor que en electrolitos acuosos. En el caso de carbones microporosos, como el carbón T o el CDC1, la C_{ma} en medio ácido es prácticamente el doble que en medio neutro u orgánico. Sin embargo, no se observa tanta diferencia en carbones mesoporosos como CDC2 o Vulcan donde la C_{ma} en medio ácido es sólo un 25 % más alto que en el caso de electrolitos neutros u orgánicos. El hecho de que estos carbones presenten un tamaño de poro mayor, los hace menos restrictivos al tamaño de los iones del electrolito puesto que puede utilizarse la mayor parte de la superficie específica, por lo que las diferencias en capacitancia para los diferentes electrolitos no son tan acusadas.

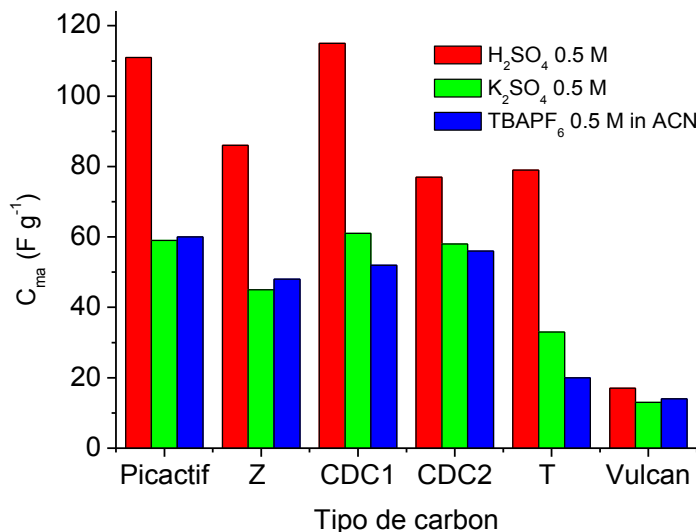


Figura 4.20. Capacitancia específica de carbones activados en medio ácido, neutro y orgánico. Valores calculados a partir de voltametría cíclica a 20 mV s^{-1} .

La Figura 4.21 muestra los valores de capacitancia específica (C_{ma}) obtenidos a partir de experimentos de carga-descarga de los supercondensadores a 10 mA cm^{-2} en los 3 electrolitos. Al igual que en los experimentos de voltametría cíclica, los valores de C_{ma} más altos se obtienen en medio ácido para todos los carbones. Aunque se obtienen valores parecidos de C_{ma} y tendencias similares de un electrolito a otro para los distintos carbones, los valores obtenidos de C_{ma} a partir de ensayos de carga-descarga son en general superiores. Como se ha explicado en apartados anteriores, estas discrepancias se deben fundamentalmente a la configuración de celda y tipo de ensayo utilizados en un caso y en otro.

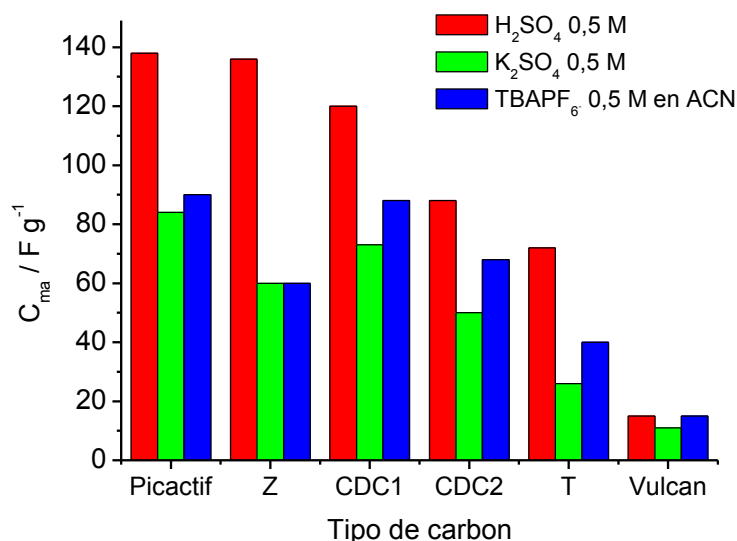


Figura 4.21. C_{ma} de los carbones activados en medio ácido, neutro y orgánico. C_{ma} calculadas a partir de los perfiles de carga-descarga a 10 mA/cm^2 .

La resistencia en serie equivalente (ESR) se calculó a partir de la caída óhmica en los ensayos de carga-descarga de acuerdo a la Ecuación 3.16. Los valores de ESR obtenidos para los carbones activados en los distintos electrolitos se recogen en la Figura 4.22, confirmándose que la ESR depende principalmente del electrolito. La ESR más alta se obtiene en acetonitrilo, con valores medios próximos a $8 \Omega \text{ cm}^2$, mientras que los valores más bajos corresponden al medio ácido con valores medios de aproximadamente $0.75 \Omega \text{ cm}^2$. El carbón Z muestra una ESR especialmente alta en los 3 electrolitos comparada con el resto de carbones. Esto podría explicarse por la naturaleza poco conductora de este carbón ($\sigma = 0.12 \text{ S cm}^{-1}$) y por la presencia de grupos funcionales, los cuales pueden aumentar la resistencia de contacto en las interfases¹⁴³. Estos resultados guardan además relación con el espectro de impedancia en medio ácido mostrado en la Figura 4.11, donde la magnitud del semicírculo, que se asocia con la ESR, fue particularmente grande para el carbón Z.

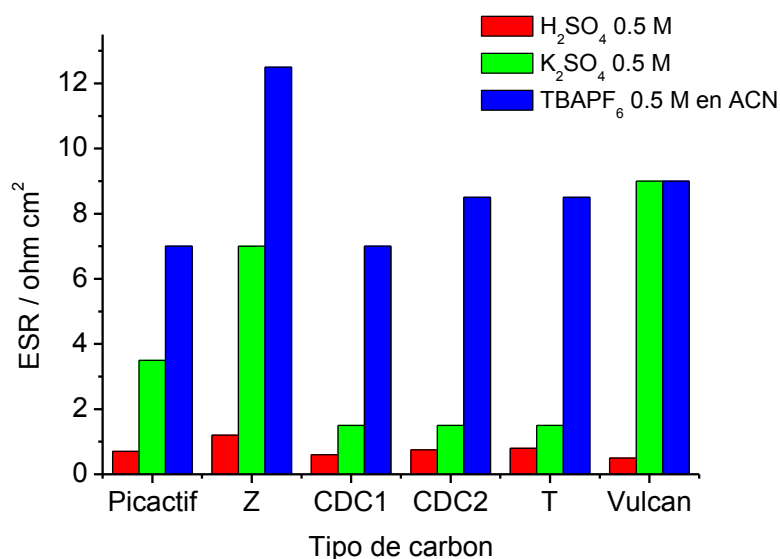


Figura 4.22. ESR de los supercondensadores en medio ácido, neutro y orgánico calculados a partir de los perfiles de carga-descarga a 10 mA cm^{-2} .

A partir de los ensayos de carga-descarga, además de los valores de C_{ma} y de ESR, también es posible estimar la energía real específica (E_{real}) y la potencia media (P_{media}) de los dispositivos a partir de las Ecuaciones 3.17 y 3.19. Estas magnitudes suelen representarse en un diagrama de Ragone, que es una representación logarítmica de estos parámetros y es ampliamente utilizada para comparar las prestaciones de distintos sistemas de almacenamiento, puesto que estos dos parámetros son imprescindibles a la hora de evaluar la idoneidad de un dispositivo para una aplicación determinada. La Figura 4.23 muestra el Diagrama de Ragone para supercondensadores preparados con carbón Picatif en los tres electrolitos estudiados. En términos de energía, el electrolito que proporciona los valores más altos es el electrolito orgánico, debido fundamentalmente al mayor voltaje de operación en este electrolito, alcanzándose un valor máximo de 10 Wh kg^{-1} . En cuanto a los supercondensadores basados en los dos electrolitos acuosos, en los que se utiliza el mismo voltaje de operación, se obtienen mayores valores de energía con el electrolito ácido debido a la mayor C_{ma} y a la menor ESR obtenidas con respecto al electrolito neutro. En concreto, se obtiene una E_{real} máxima de 4 Wh kg^{-1} para el electrolito ácido frente a 2.5 Wh kg^{-1} para el electrolito neutro. En términos de potencia, aunque el supercondensador que opera en electrolito orgánico presenta la

ESR más alta de los tres electrolitos investigados, presenta un voltaje de operación que es el doble con respecto a los electrolitos acuosos, lo cual incrementa la E_{real} y como consecuencia la P_{media} .

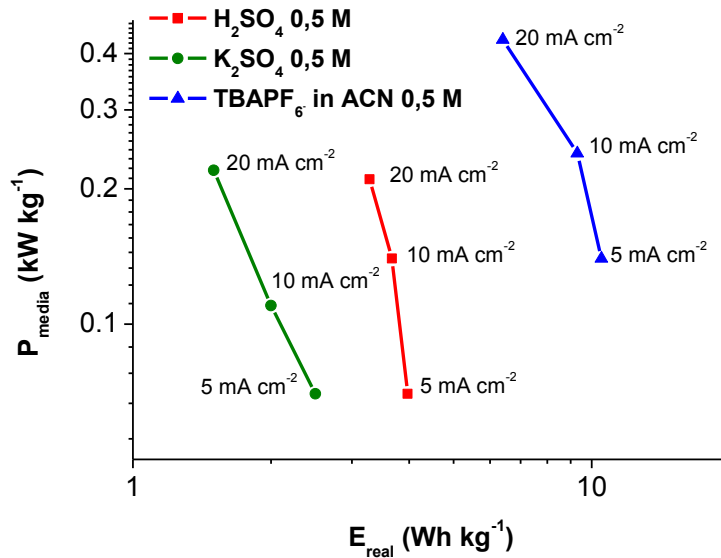


Figura 4.23. Diagrama de Ragone para el carbón Picatif en medio ácido, neutro y orgánico. Valores referidos a la masa de material activo en los dos electrodos.

4.2.6 Conclusiones

Las propiedades electroquímicas de 6 carbones activados han sido investigadas en tres electrolitos diferentes considerando las diversas propiedades texturales y superficiales de estos materiales.

En general, los carbones con mayor área superficial como el Picatif muestran mayores capacitancias, alcanzándose los valores máximos en electrolito ácido (128 F g^{-1} a 10 mV s^{-1}) seguido por los electrolitos neutro y orgánico (75 F g^{-1} a 10 mV s^{-1} en ambos electrolitos). Carbones con superficies específicas bajas como el carbón Vulcan muestran capacitancias mucho menores (19 F g^{-1} en electrolito ácido y 13 F g^{-1} en electrolito neutro y orgánico a 10 mV s^{-1}).

Además del área superficial, se ha demostrado que el tamaño de poro de los carbones es otro factor a tener en cuenta pues condiciona el área superficial accesible a un determinado electrolito, y por tanto la capacitancia. Esto es especialmente importante cuando se trabaja con electrolitos formados por iones voluminosos. De hecho, el comportamiento capacitivo del carbón T en electrolitos orgánicos muestra una deformación en la curva de voltametría cíclica señalando la necesidad de diseñar los carbones ajustando el tamaño de poro al tamaño de los iones del electrolito. Mientras este carbón microporoso ($L_0 = 0.7 \text{ nm}$) presenta unas propiedades capacitivas aceptables en medio ácido (95 F g^{-1} a 10 mV s^{-1}), en medio orgánico se observa una disminución drástica de la capacitancia (25 F g^{-1} a 10 mV s^{-1}) debido a la reducción del área superficial efectiva.

Además se ha observado que el grado de microporosidad de un carbón influye en la variación de la capacitancia con la velocidad de barrido o la intensidad de corriente. Cuando un carbón presenta un alto contenido en microporos aparecen problemas de difusión haciendo que los valores de capacitancia disminuyan rápidamente con la velocidad de barrido o la intensidad de corriente. Cuando por el contrario, un carbón presenta una porosidad más abierta con poros de mayor tamaño, la difusión de iones no limita el almacenamiento de energía y la capacitancia no disminuye de forma tan drástica. Esta es la razón por la que el carbón CDC2 muestra una reducción menor de la capacitancia específica con la velocidad de barrido que el resto, incluso en electrolito orgánico, donde la C_{ma} disminuye sólo un 22% al pasar de 10 mV s^{-1} a 50 mV s^{-1} . Del mismo modo, esta es la razón por la que los carbones microporosos CDC1 y T muestran una mayor reducción de la capacitancia específica con la velocidad de barrido, especialmente en electrolito orgánico, con una disminución del 48% y 40% respectivamente. En definitiva, los resultados experimentales indican que carbones mesoporosos con alta área como el CDC2 son materiales prometedores para aplicaciones de alta potencia, mientras que carbones microporosos con capacitancias específicas más altas como Picatif y CDC1 son más apropiados para aplicaciones de alta energía y potencia media.

Además de las propiedades texturales, un alto grado de funcionalización aumenta la contribución pseudocapacitiva a la capacitancia específica total. Esta es la razón principal por la que el carbón Z, especialmente en electrolito ácido, muestra unas

curvas de voltametría cíclica distorsionadas que se pueden asociar a los fenómenos pseudocapacitivos. No obstante, la presencia de grupos funcionales distorsiona en gran medida el ordenamiento de los enlaces C-C provocando una disminución de la conductividad eléctrica. Esto se traduce en los altos valores de ESR obtenidos en todos los electrolitos y explica el espectro de impedancias de este carbón, donde se observaba la presencia de un semicírculo mucho más grande que para el resto de carbones.

La elección de un electrolito determinado para su utilización en supercondensadores condiciona en gran medida los valores de energía y potencia. De manera general, los valores más altos se obtienen cuando se utiliza un electrolito orgánico gracias al mayor voltaje de operación ofrecido por este tipo de electrolitos con respecto a electrolitos acuosos. En el caso particular del carbón Picatif se obtuvieron valores de energía y potencia específica en el rango de 7-10 Wh kg⁻¹ y 0.15-0.45 kW kg⁻¹ en electrolitos orgánicos.

En líneas generales, los resultados indican que a pesar de que el área superficial de los carbones es un factor determinante para evaluar la capacitancia específica, la distribución de tamaño de poro y la presencia de funcionalidades superficiales en los carbones son también dos aspectos muy importantes a tener en cuenta a la hora de elegir un carbón para una aplicación determinada.

4.3 El balance de masa como estrategia para extender el voltaje de operación de los supercondensadores en medio neutro

4.3.1 Introducción

La ventana de estabilidad electroquímica se puede definir como el rango de potencial, situado entre los límites positivo y negativo, en el cual el electrolito es estable y no sufre reacciones de oxidación ni reducción. Como se ha comentado en el capítulo de Introducción, los electrolitos neutros muestran una mayor ventana de estabilidad electroquímica que electrolitos ácidos o básicos debido al elevado sobrepotencial catódico observado para la evolución de di-hidrógeno²⁷, el cual se atribuye al almacenamiento en el carbón activado de hidrógeno naciente generado por la descomposición del agua¹⁴⁴. Además de esta característica, el hecho de que estos electrolitos sean baratos, no corrosivos y respetuosos con el medio ambiente los hace muy atractivos para el diseño de supercondensadores.

Por otro lado, la estrategia de utilizar diseños asimétricos empleando diferente masa para cada uno de los electrodos tiene la ventaja de que se puede aprovechar la totalidad de la ventana de estabilidad electroquímica del electrolito. Como se mencionó en el capítulo de Introducción, esta estrategia ha sido ampliamente utilizada en el diseño de supercondensadores híbridos en medio neutro alcanzando voltajes en torno a 2 V^{86,89}. Recientemente, se ha demostrado que es posible extender el voltaje de operación también en supercondensadores de doble capa eléctrica, basados en carbón activado y con electrolito neutro, mediante un diseño asimétrico¹⁰⁷.

La estrategia del diseño asimétrico tiene su origen en la Ecuación 4.1 basada en el hecho de que cuando se carga un supercondensador la carga acumulada en los dos electrodos debe ser la misma ($Q^+ = Q^-$). Esta carga acumulada depende de la capacitancia específica (C), el rango de potencial (ΔE) y la masa de cada electrodo (m) de modo que:

$$\frac{m^+}{m^-} = \frac{C^- \Delta E^-}{C^+ \Delta E^+} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde C^- es la capacitancia específica del material carbonoso cuando se utiliza como electrodo negativo, C^+ la capacitancia específica del material carbonoso cuando se utiliza como electrodo positivo, ΔE^- es la diferencia de potencial desde el potencial de

4.3. El balance de masa como estrategia para extender la ventana de potencial de los supercondensadores en medio neutro

circuito abierto OCV (del inglés Open Circuit Voltage, OCV) hasta el límite de estabilidad negativo y el ΔE^+ desde el OCV hasta el límite positivo. Para la mayoría de carbones activados $C^- = C^+$ de modo que la ecuación se simplifica a la siguiente expresión; $m^+/m^- = \Delta E^- / \Delta E^+$.

El hecho de que un carbón activado muestre una ventana de estabilidad electroquímica ESW (del inglés Electrochemical Stability Window) de 2 V en electrolito neutro¹⁰⁷, no significa que un supercondensador pueda operar a este voltaje sin sufrir degradación. De hecho, sólo los supercondensadores que se hayan diseñado teniendo en cuenta la ecuación anterior podrán hacer uso de todo el rango de potencial disponible. Normalmente, la masa óptima que hay que utilizar en cada uno de los electrodos es distinta puesto que los términos ΔE^- y ΔE^+ son diferentes. La razón se debe a que el OCV no suele encontrarse en el punto medio de la ventana de estabilidad electroquímica (Figura 4.24). Este hecho se observa claramente en electrolitos neutros donde ΔE^- es significativamente mayor que ΔE^+ debido al elevado sobrepotencial catódico.

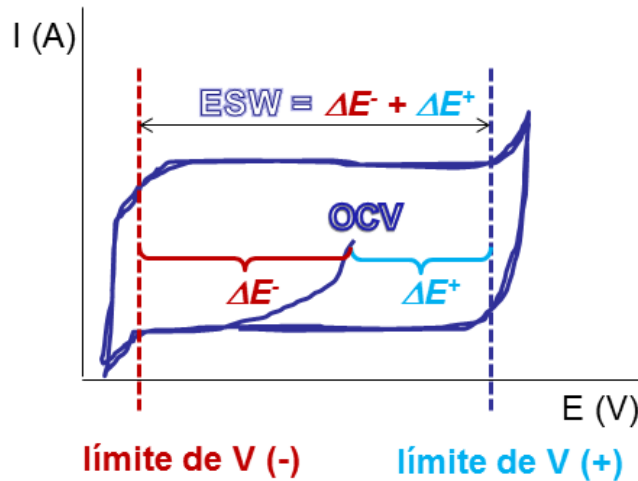


Figura 4.24. Voltametría cíclica típica de un carbón activado donde el OCV no se encuentra en el punto medio de la ESW.

Si no se tiene en cuenta la Ecuación 4.1 y se utiliza la misma masa de carbón activado en ambos electrodos, el voltaje máximo de operación del supercondensador se alcanzaría tan pronto como el electrodo positivo alcanzase su límite de potencial. Esto significa que la amplia ventana de potencial disponible en medio neutro no será

completamente aprovechada, y como consecuencia una parte de la energía quedará sin utilizar, tal y como se ilustra en la Figura 4.25a. En el caso de utilizar un potencial mayor, el electrodo positivo sobrepasaría su límite de potencial dando lugar a la pérdida de prestaciones del supercondensador. En cambio, si se aplica la Ecuación 4.1 para construir un supercondensador asimétrico realizando un balance de masa, éste será capaz de operar a un voltaje de operación similar a la ventana de estabilidad del electrolito, sin que ninguno de los dos electrodos sobrepase sus límites de potencial correspondientes, tal y como se ilustra en la Figura 4.25b.

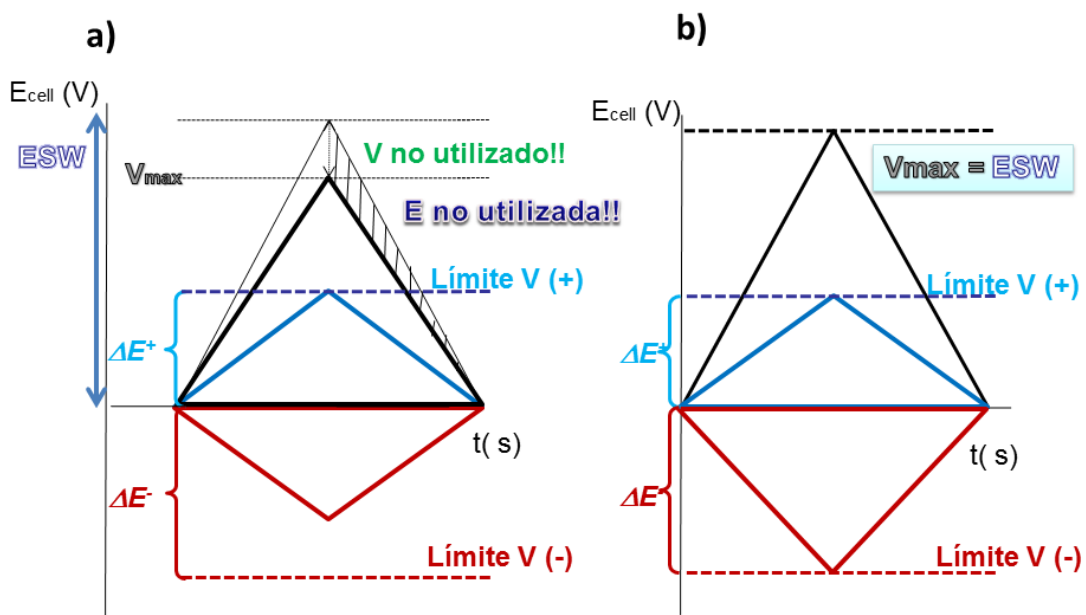


Figura 4.25. Esquema de la evolución de los potenciales de los electrodos positivo (azul) y negativo (rojo) en un supercondensador. a) supercondensador simétrico ($m^+/m^- = 1$); b) supercondensador asimétrico ($m^+/m^- > 1$).

En este capítulo se investiga cómo afecta el balance de masas a las prestaciones electroquímicas de un supercondensador que opera con electrolito neutro (K_2SO_4 0.5 M). En particular, se analiza la influencia de este balance en el voltaje máximo de operación y por lo tanto en la energía específica almacenada. El cálculo del balance de masa teórico se ha llevado a cabo para dos materiales carbonosos diferentes: Picactif y carbón Z. El Picactif fue escogido por ser uno de los más utilizados y conocidos en bibliografía. El carbón Z se eligió porque nos resultó interesante evaluar el balance de masa en un carbón con contribución pseudocapacitiva. Posteriormente se investiga el efecto de dicho balance de masa en el comportamiento electroquímico de

supercondensadores basados en carbón Picatif en medio neutro. Además se investigarán las posibles causas de la pérdida de prestaciones de los dispositivos en supercondensadores simétricos. Merece la pena mencionar que, aunque hay varios estudios dedicados a investigar las causas del envejecimiento en electrolito orgánico^{145–147}, el envejecimiento en electrolito neutro no ha sido estudiado en detalle.

4.3.2 Estudio de la ventana de estabilidad electroquímica del K_2SO_4

Se estudió la ventana de estabilidad electroquímica para los carbones Picatif y Z en medio neutro K_2SO_4 0.5 M por medio de voltametría cíclica en una configuración estándar de 3 electrodos. Los electrodos fueron preparados por el método descrito en la parte experimental (Sección 3.3.1) sobre malla de acero inoxidable de 100 μm . Los electrodos están compuestos por el material activo (70%), negro de carbono para aumentar la conductividad eléctrica (20%) y PTFE como aglomerante (10%).

Antes de efectuar la voltametría cíclica se midió el potencial a circuito abierto (OCV del inglés “*open circuit potential*”) hasta que se obtuvo un valor estable frente al electrodo de referencia utilizado (Ag/AgCl).

- **Carbón activado Picatif**

El valor de potencial a circuito abierto (OCV) para este carbón en electrolito K_2SO_4 0.5 M fue de 0.18 V *vs.* Ag/AgCl. La Figura 4.26a muestra la voltametría cíclica del carbón Picatif en dicho electrolito a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. Los valores de potencial entre los que se llevó a cabo la voltametría se fueron aumentando gradualmente tanto hacia valores positivos como a negativos durante el experimento. Se puede observar que a medida que se aumentan estos valores, la forma inicial (prácticamente rectangular) empieza a distorsionarse. Aunque resulta difícil establecer los límites de potencial de manera categórica, se decidió establecer -1.1 V y 0.7 V como límites de potencial puesto que en este rango la eficiencia coulombica fue mayor del 95%. Por encima de esos límites de potencial la corriente aumenta rápidamente indicando la presencia de reacciones faradaicas en el electrolito. La forma rectangular y simétrica respecto al potencial a circuito abierto (OCV) indica que este carbón presenta capacitancias similares hacia potenciales positivos y negativos ($C_{ma} \approx C^+ \approx C^-$), por lo

que su comportamiento va a ser prácticamente el mismo se utilice como electrodo positivo o negativo. La C_{ma} calculada a partir de la integración de la curva de voltametría cíclica entre -1.1 V y 0.7 V es de 86 F g^{-1} .

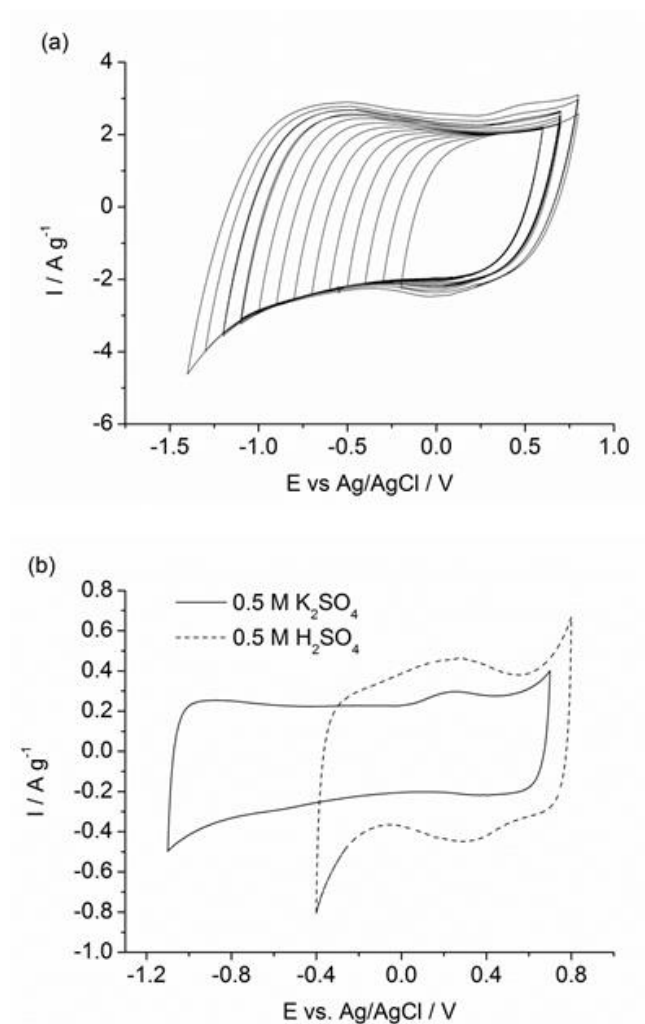


Figura 4.26. Voltametrías cíclicas para el carbón Picatif en celda estándar de 3 electrodos a) K_2SO_4 0.5 M a 20 mV s^{-1} b) K_2SO_4 0.5 M y H_2SO_4 0.5 M a 2 mV s^{-1} .

No obstante, es posible que las reacciones de descomposición del electrolito tengan una cinética lenta, por lo que efectuar la voltametría cíclica a una velocidad de 20 mV s^{-1} podría no ser indicativo de la ausencia de reacciones faradaicas entre -1.1 V y 0.7 V. Para confirmar estos límites de potencial, se llevó a cabo la voltametría cíclica a una velocidad de barrido de 2 mV s^{-1} entre -1.1 V y 0.7 V (Figura 4.26b). La eficiencia coulombica del sistema en estas condiciones es del 96%, que sigue siendo mayor del

95% considerado como criterio de reversibilidad. De esta manera se verifica que los límites mencionados son adecuados estableciéndose una ventana de estabilidad electroquímica de Pica en K_2SO_4 0.5M de 1.8 V. Además, en la Figura 4.26b se observa un hombro a 0.25 V durante el barrido anódico que ya fue observada por el Prof. Béguin en Na_2SO_4 0.5 M quien la asoció con la electrooxidación del hidrógeno atrapado en los poros del carbón activado a potenciales negativos²⁷.

Con fines comparativos también se realizó la voltametría cíclica del carbón Picactif en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M) (Figura 4.26b). Se observa cómo, en el caso del electrolito ácido, se obtiene una ventana de potencial mucho más estrecha, en concreto de 1.2 V (con -0.4 V y 0.8 V como límites negativo y positivo respectivamente) puesto que el sobrepotencial de evolución de hidrógeno no tiene lugar en electrolitos ácidos. En estas condiciones experimentales se obtiene un valor de capacitancia de 196 F g^{-1} en medio ácido mientras que en medio neutro el valor es de 127 F g^{-1} .

- **Carbón activado Z**

El valor de potencial a circuito abierto (OCV) para este carbón en electrolito K_2SO_4 0.5 M fue de 0.215 V vs. Ag/AgCl. La Figura 4.27 muestra la voltametría cíclica del electrodo Z en electrolito K_2SO_4 0.5 M a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . A lo largo del experimento se fueron aumentando gradualmente los valores de potencial entre los que se llevó a cabo la voltametría. Los límites de potencial que se establecieron fueron -1.0 V y 0.7 V siendo la eficiencia coulombica del 98% entre estos potenciales.

Se puede observar que, a diferencia del carbón Picactif, la voltametría cíclica del carbón Z no muestra la forma rectangular típica sino que presenta cierta asimetría con respecto al OCV. La asimetría de la curva indica que las capacitancias hacia potenciales positivos y negativos son completamente diferentes ($C^+ \neq C^-$) y han de calcularse de manera independiente mediante voltametrías cíclicas realizadas en los intervalos de potencial correspondientes. Para el cálculo de C^+ se llevaron a cabo voltametrías cíclicas empezando desde el OCV hasta el límite positivo (0.7 V) y para el cálculo de C^- las voltametrías se realizaron desde el OCV hacia el límite negativo (-1 V). Estas voltametrías individuales se muestran en la Figura 4.28, observándose que la voltametría hacia potenciales negativos presenta mayores valores de corriente que la

voltametría hacia potenciales positivos. A partir de la integral de las voltametrías cíclicas en cada uno de los rangos de potencial se obtuvieron valores de C^+ de 41 F g^{-1} y de C^- de 82 F g^{-1} . Esto significa que el carbón Z presentará mejores resultados si forma parte del electrodo negativo de un supercondensador que si lo hace del electrodo positivo. Las eficiencias individuales de cada curva fueron iguales (98%).

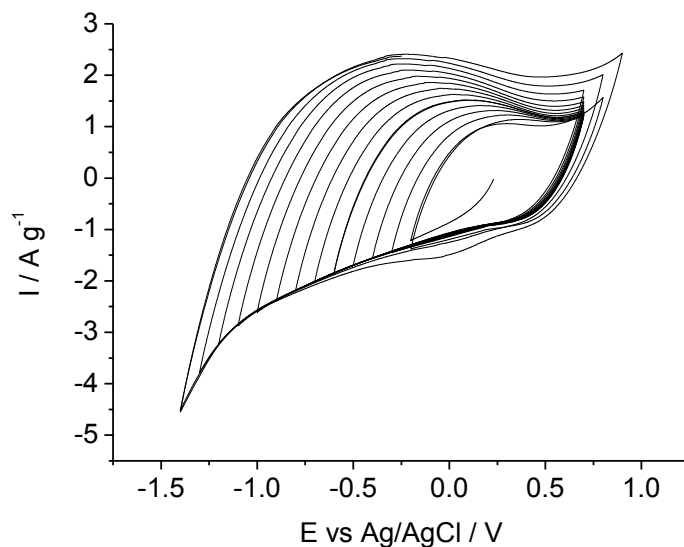


Figura 4.27. Voltametría cíclica en celda estándar de 3 electrodos del carbón Z en $K_2SO_4 0.5 \text{ M}$ a 20 mV s^{-1} .

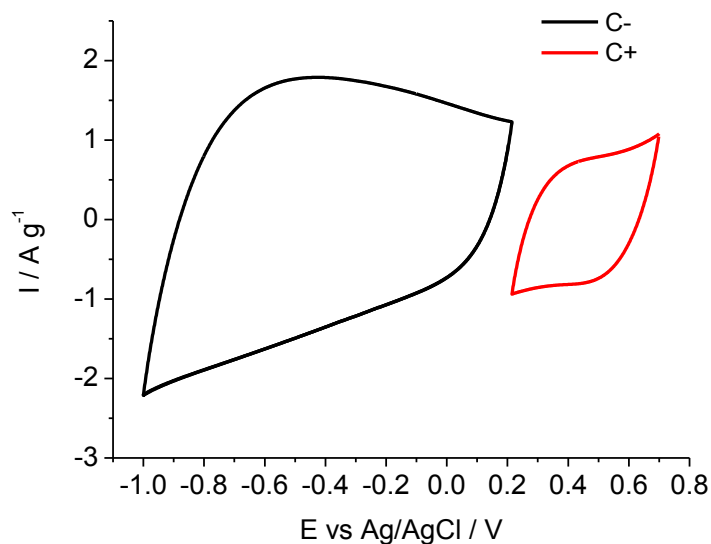


Figura 4.28. Voltametrías cíclicas anódica (C^+) y catódica (C^-) para el carbón Z en $K_2SO_4 0.5 \text{ M}$ a 20 mV s^{-1} .

4.3. El balance de masa como estrategia para extender la ventana de potencial de los supercondensadores en medio neutro

Para confirmar los límites de potencial obtenidos a partir de la voltametría cíclica a 20 mVs^{-1} , se llevaron a cabo las voltametrías cíclicas a una velocidad de barrido de 2 mV s^{-1} (Figura 4.29). La eficiencia coulombica del sistema fue del 95% en los dos casos, corroborando los límites determinados previamente a 20 mV s^{-1} . En estas condiciones se obtuvieron valores de 55 F g^{-1} y de 100 F g^{-1} para C^+ y C^- respectivamente.

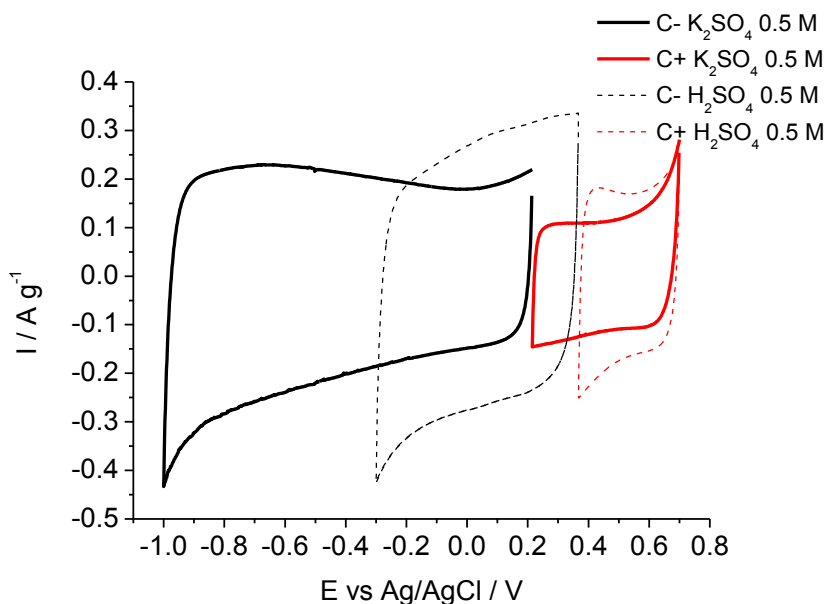


Figura 4.29. Voltametrías cíclicas a 2 mV s^{-1} en celda estándar de 3 electrodos: $\text{K}_2\text{SO}_4 0.5 \text{ M}$ (línea sólida) y $\text{H}_2\text{SO}_4 0.5 \text{ M}$ (línea punteada).

Al igual que con el carbón Picactif también se realizaron las voltametrías cíclicas del carbón Z en medio ácido ($\text{H}_2\text{SO}_4 0.5 \text{ M}$) con fines comparativos (Figura 4.29). Se puede observar que en el caso del electrolito ácido, se obtienen unas ventanas de estabilidad electroquímica mucho más estrechas, tanto a potenciales negativos como positivos. La ventana de estabilidad electroquímica en medio ácido es 1.1 V , inferior al valor de 1.7 V obtenido en medio neutro. Sin embargo, al igual que ocurría con el carbón Pica el área encerrada por la voltametría es mayor en el caso de electrolito ácido, indicando una mayor capacitancia. De hecho, para el carbón Z en medio ácido, se obtiene una C^+ de 86 F g^{-1} y una C^- de 130 F g^{-1} , valores significativamente mayores que en medio neutro.

4.3.3 Determinación del balance de masa teórico

Aunque las voltametrías cíclicas en configuración de 3 electrodos sugieren que un supercondensador que utilice carbón activado Picatif o carbón activado Z como electrodos y K_2SO_4 0.5 M como electrolito debería ser capaz de operar a potenciales cercanos a 1.7-1.8 V, esto no es tan directo. En este apartado, se ha considerado la Ecuación 4.1 para calcular el balance de masa óptimo necesario para construir un supercondensador de carbón (tanto para Picatif como para Z) que sea capaz de operar a estos altos voltajes.

- **Carbón activado Picatif**

Como la capacitancia específica del carbón Picatif es prácticamente la misma hacia potenciales positivos y negativos ($C_{ma} \approx C^+ \approx C^- \approx 86 \text{ Fg}^{-1}$), la Ecuación 4.1 se simplifica a $m^+/m^- = \Delta E^- / \Delta E^+$. Teniendo en cuenta el OCV registrado y los límites de potencial establecidos por voltametría cíclica, se tiene que $\Delta E^- = 1.28 \text{ V}$ y $\Delta E^+ = 0.52 \text{ V}$, con lo que $m^+ / m^- = 2.46$. Esto significa que sólo un supercondensador asimétrico que se construya teniendo un electrodo positivo con 2.46 veces la masa activa del electrodo negativo será capaz de operar a 1.8 V sin sufrir degradación.

- **Carbón activado Z**

En este caso no sólo las ventanas de potencial sino también las capacitancias son diferentes; $C^+ = 41 \text{ F g}^{-1}$ y $C^- = 82 \text{ F g}^{-1}$. Por lo tanto, la Ecuación 4.1 no admite simplificaciones; $m^+/m^- = C^- \Delta E^- / \Delta E^+ C^+$. Teniendo en cuenta el OCV registrado (0.215 V) y los límites de potencial establecidos por voltametría cíclica (-1.0 V y 0.7 V), se tiene que $\Delta E^- = 1.215 \text{ V}$ y $\Delta E^+ = 0.485 \text{ V}$, con lo que $m^+ / m^- = 5$. En este caso se obtiene un balance de masas teórico muy elevado, lo cual quiere decir que se necesitaría un electrodo positivo con 5 veces más masa que el negativo para construir un supercondensador asimétrico con carbón Z capaz de operar a 1.7 V en K_2SO_4 0.5 M sin degradarse.

4.3.4 Comportamiento electroquímico de supercondensadores simétricos y asimétricos de carbón Picactif

Puesto que el carbón Picactif presenta valores de capacitancia significativamente mayores que el Z y un balance de masa menos crítico en cuanto al ensamblado del supercondensador, se decidió utilizar dicho carbón para construir un supercondensador asimétrico y validar el balance de masas obtenido para dicho carbón ($m^+ / m^- = 2.46$). El objetivo principal es demostrar la validez de la estrategia del balance de masa para aumentar el voltaje de operación del supercondensador. Para ello se montaron supercondensadores en la configuración de dos electrodos más referencia (detalles en el apartado 3.3.2.3) utilizando Ag/AgCl como electrodo de referencia.

Para realizar este estudio se construyeron tanto sistemas simétricos, con la misma masa de Picactif para ambos electrodos ($m^+ / m^- = 1$), como sistemas asimétricos, con más masa en el electrodo positivo ($m^+ / m^- = 2.46$). Ambos sistemas se caracterizaron mediante ensayos galvanostáticos de carga-descarga utilizando consecutivamente voltajes máximos de operación cada vez mayores. La Figura 4.30a y la Figura 4.30b muestran los perfiles de carga-descarga a 10 mA cm^{-2} desde 0 V hasta diferentes voltajes máximos de operación (1.4 V, 1.6 V y 1.8 V) para los supercondensadores simétrico y asimétrico, respectivamente. Las líneas horizontales representan los límites de potencial determinados por voltametría cíclica (-1.1 V y 0.7 V). Los perfiles en negro corresponden al supercondensador mientras que las curvas en azul y en rojo se corresponden con los potenciales individuales de los electrodos positivo y negativo, respectivamente.

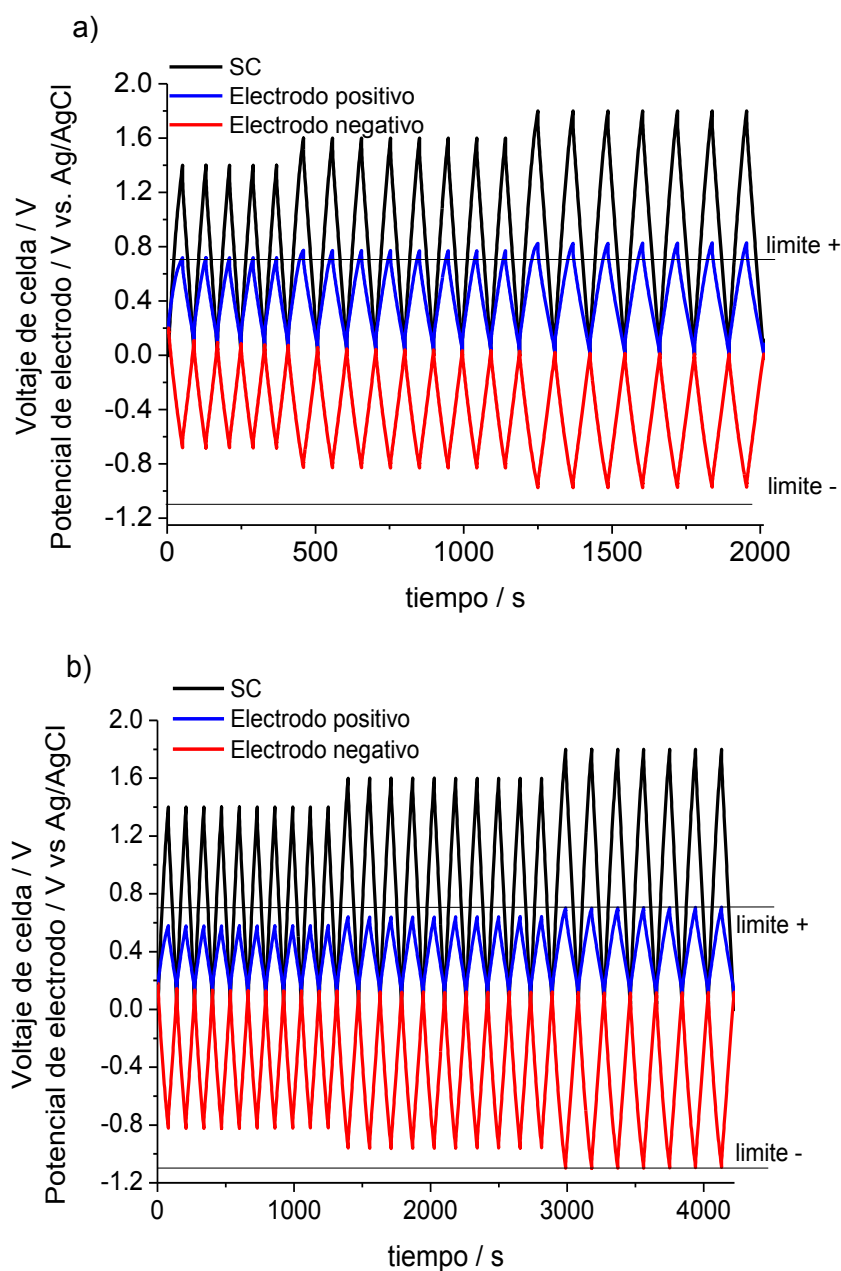


Figura 4.30. Ensayos de carga-descarga con referencia a 10 mA cm^{-2} de supercondensadores Picactif en K_2SO_4 0.5 M. a) Supercondensador simétrico, b) Supercondensador asimétrico.

Tanto para el supercondensador simétrico como el asimétrico, los perfiles de carga-descarga presentan las formas triangulares típicas de un condensador de doble capa indicando la ausencia de reacciones faradaicas significativas en los rangos de voltaje considerados. Prestando atención a los potenciales de los electrodos del sistema simétrico (Figura 4.30a), se puede observar que el electrodo positivo está mucho más

cerca de su correspondiente límite de potencial que el electrodo negativo. Incluso a 1.4 V, que es el voltaje de operación más bajo, se aprecia como el potencial del electrodo positivo se aproxima a su límite mientras que el potencial del electrodo negativo está aún lejos de su límite. A 1.8 V el electrodo positivo excede claramente su límite de estabilidad mientras que el electrodo negativo se mantiene de manera holgada dentro del límite. Si se operara con un supercondensador simétrico a estos altos voltajes tendría lugar la degradación del electrodo positivo y el supercondensador no operaría de manera correcta. Por lo tanto, como se ha discutido anteriormente, en supercondensadores simétricos la ventana de potencial total del K_2SO_4 0.5 M no puede ser utilizada en su totalidad y el voltaje de operación ha de mantenerse por debajo de ese máximo.

En cambio, la Figura 4.30b muestra cómo en un supercondensador asimétrico, con electrodos balanceados, es posible mantener los potenciales tanto del electrodo positivo como del negativo dentro de sus límites de estabilidad incluso a 1.8 V. Esto significa que es más probable que el supercondensador asimétrico tenga un mejor comportamiento con el número de ciclos que el supercondensador simétrico a voltajes cercanos a los de la ventana de estabilidad electroquímica.

4.3.5 Efecto del balance de masa en la ciclabilidad de los supercondensadores

A la vista de los resultados obtenidos, se espera que los supercondensadores asimétricos puedan soportar un mayor número de ciclos de carga y descarga a voltajes cercanos a los de la ventana de estabilidad electroquímica. Para corroborar esta hipótesis, se construyeron supercondensadores simétricos y asimétricos en celdas Swagelok de dos electrodos y se realizaron ensayos de ciclabilidad. Se efectuaron ciclos de carga-descarga a 10 mA cm^{-2} de 0 a 1.6 V durante 2000 ciclos. A continuación se aumentó el voltaje a 1.8 V y se llevaron a cabo otros 5000 ciclos. Por último se aumentó el voltaje hasta 2 V y se realizaron 7000 ciclos adicionales. El número total de ciclos de carga-descarga asciende así a 14000.

La capacitancia específica del supercondensador (C_{cell}), la resistencia en serie equivalente (ESR) y la energía específica (E_{real}) de los supercondensadores se calculó a

partir de los experimentos de carga-descarga aplicando a los perfiles de descarga las Ecuaciones 3.12, 3.16 y 3.17, respectivamente. La capacitancia específica del material C_{ma} se calculó a partir de la Ecuaciones 3.14 y 3.15 para el supercondensador simétrico y asimétrico, respectivamente.

La Figura 4.31 muestra la evolución de la capacitancia específica (C_{ma}) frente al número de ciclos para los supercondensadores simétrico y asimétrico a distintos voltajes de operación (1.6 V, 1.8 V y 2 V). Como se puede observar, se obtienen valores similares de capacitancia específica cuando se aumenta el voltaje de operación en ambos sistemas. Para el sistema simétrico se observa una leve disminución en la C_{ma} tras 2000 ciclos a 1.6 V (~ 6 %). Cuando el voltaje de operación se aumenta hasta 1.8 V se observa un aumento inicial de la C_{ma} seguida de una pérdida de aproximadamente el 8 %. Por el contrario, no se observa pérdida en la capacitancia del sistema asimétrico ni a 1.6 V ni a 1.8 V. Por último, cuando el voltaje de operación se aumenta hasta 2 V, se observa que el sistema simétrico sufre una caída brusca en la capacitancia a partir del ciclo 10000 total (que se corresponde con 3000 ciclos a 2 V), habiendo perdido el 90% de la capacitancia inicial en el ciclo 14000. Por su parte, el sistema asimétrico es capaz de retener el 75% de la C_{ma} en las mismas condiciones experimentales demostrando un mejor funcionamiento en medio neutro (K_2SO_4 0.5 M).

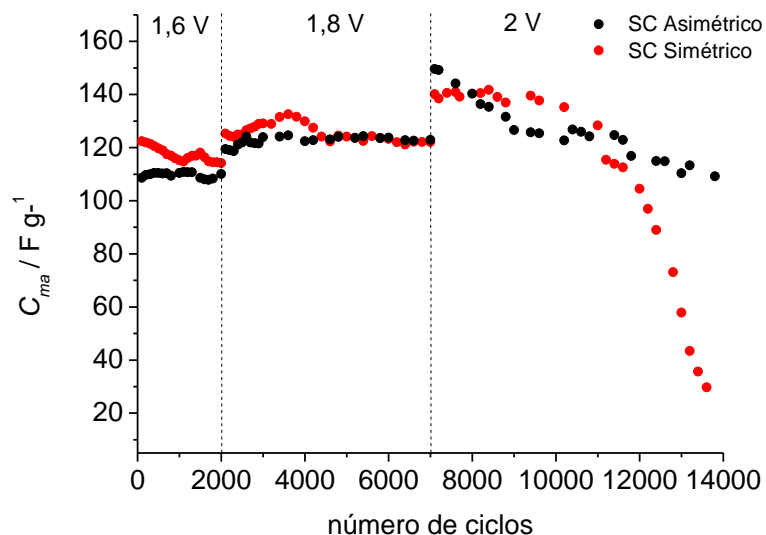


Figura 4.31. Evolución de la capacitancia específica (C_{ma}) de supercondensadores simétrico y asimétrico con el número de ciclos en K_2SO_4 0.5 M.

4.3. El balance de masa como estrategia para extender la ventana de potencial de los supercondensadores en medio neutro

La evolución de la energía real con el número de ciclos se muestra en la Figura 4.32. A 1.6 V los valores de energía durante los primeros ciclos para el sistema simétrico y asimétrico son 9.3 Wh kg^{-1} y 7.3 Wh kg^{-1} respectivamente y no se observa ninguna disminución significativa de la energía durante los 2000 primeros ciclos. Como cabía esperar, la energía de ambos sistemas aumenta al aumentar el voltaje de operación a 1.8 V. Se obtienen 11.6 Wh kg^{-1} para el supercondensador simétrico y 9.3 Wh kg^{-1} para el asimétrico. Tras 5000 ciclos a 1.8 V la E_{real} disminuye menos del 15 % en ambos sistemas. Cuando el voltaje de operación se aumenta hasta 2 V, se observa una disminución notable de la energía, especialmente en el sistema simétrico. Para este sistema, la energía cae desde 13 Wh kg^{-1} a 1 Wh kg^{-1} ($> 90\%$), mientras que para el sistema asimétrico la energía cae menos del 50% (desde 10.3 a 6.3 Wh kg^{-1}). Las pequeñas fluctuaciones sistemáticas que se observan en la energía real en ambos supercondensadores se atribuyeron al cambio de temperatura en el laboratorio durante el día y la noche.

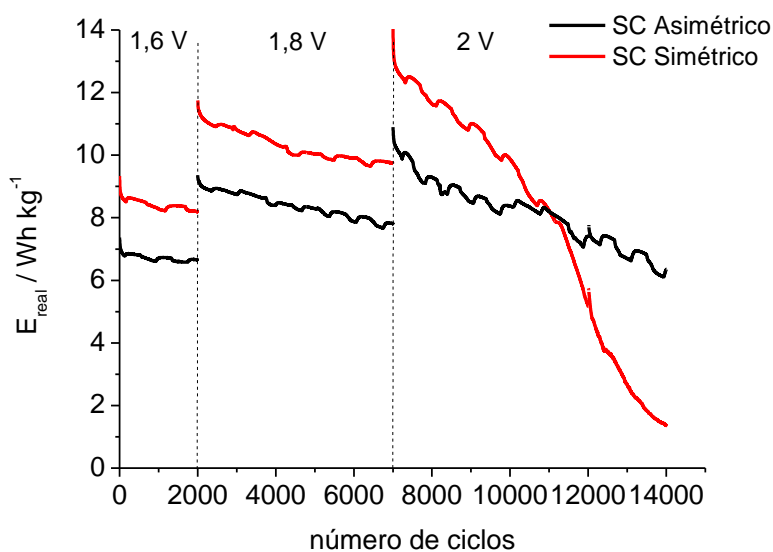


Figura 4.32. Evolución de la Ereal de supercondensadores simétrico y asimétrico con el número de ciclos en $K_2SO_4 0.5 \text{ M}$.

La Figura 4.33 muestra la evolución de la resistencia en serie equivalente (ESR) con el número de ciclos a distintos voltajes para los sistemas simétrico y asimétrico. Se observa que tanto a 1.6 como a 1.8 V los valores de ESR son bastante similares para ambos sistemas ($1 \Omega \text{ cm}^{-2}$ para el sistema asimétrico y $1.5 \Omega \text{ cm}^{-2}$ para el simétrico). Sin embargo, a 2 V se observa claramente como los valores ESR aumentan para ambos

sistemas, aunque de manera mucho más acusada para el sistema simétrico. Este sistema alcanza un valor de $9 \Omega \text{ cm}^{-2}$ en el ciclo 14000, mientras que el sistema asimétrico alcanza un valor máximo de $2.5 \Omega \text{ cm}^{-2}$. La evolución de la ESR con el número de ciclos guarda relación con la tendencia observada para la capacitancia específica (C_{ma}) y la energía real (E_{real}).

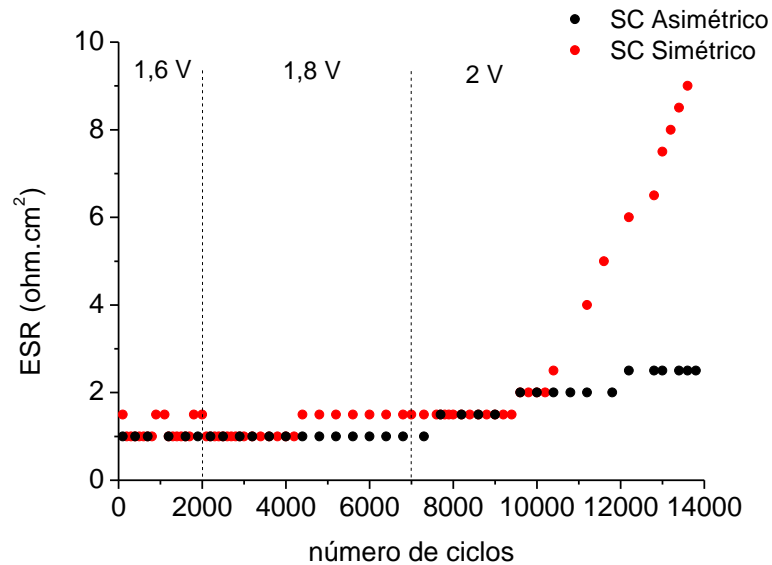


Figura 4.33. Evolución de la ESR de supercondensadores simétrico y asimétrico con el número de ciclos en K_2SO_4 0.5 M.

De cara a analizar cómo varían los perfiles de carga y descarga de los supercondensadores con el número de ciclos, en la Figura 4.34 se muestran dichos perfiles para ambos sistemas a 2 V en algunos ciclos seleccionados. Merece la pena mencionar que los perfiles obtenidos a 1.6 V y a 1.8 V eran lineales para ambos sistemas y no se evidenciaban pérdida de prestaciones capacitivas. En la Figura 4.34a se observa cómo en el ciclo 8000 total (correspondiente a 1000 ciclos a 2 V) los perfiles de carga son similares para el sistema simétrico y asimétrico mostrando un comportamiento capacitivo normal, lo cual se puede correlacionar con los altos valores de C_{ma} y E_{real} y los bajos valores de ESR obtenidos para ambos supercondensadores en ese punto del ciclado. La Figura 4.34b muestra los perfiles de ambos sistemas en el ciclo 12000 (tras 5000 ciclos a 2 V). En ese momento, el perfil del sistema simétrico se desvía de la linealidad de forma significativa obteniéndose un perfil completamente

4.3. El balance de masa como estrategia para extender la ventana de potencial de los supercondensadores en medio neutro

distorsionado mientras que se sigue observando un perfil triangular lineal para el sistema asimétrico. Este comportamiento guarda relación con la caída brusca de capacitancia y energía y el aumento significativo de la ESR para el sistema simétrico en ese punto del ciclado. Tanto los valores de los parámetros electroquímicos como la forma de la curva de carga-descarga, confirman la degradación del supercondensador simétrico tras 12000 ciclos y la mayor estabilidad del sistema asimétrico, que aunque también empeora presenta un comportamiento más estable.

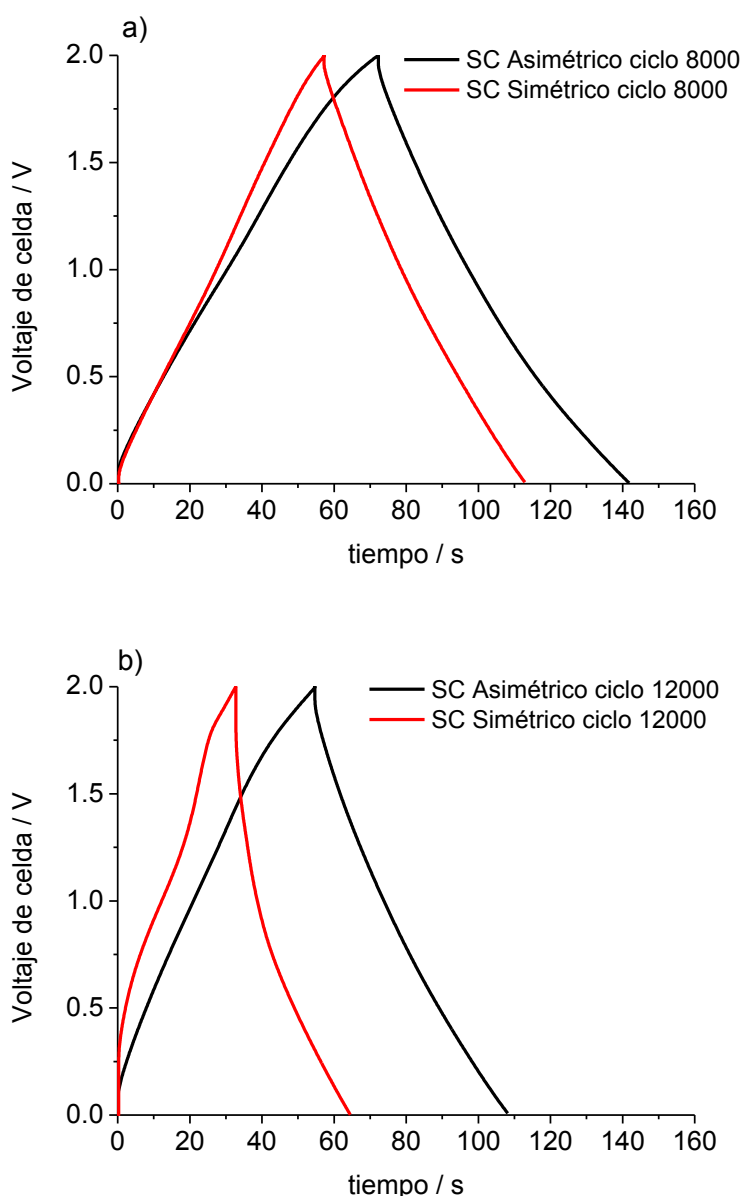


Figura 4.34. Perfiles de carga-descarga ($I = 10 \text{ mA cm}^{-2}$) para supercondensadores simétrico y asimétrico en K_2SO_4 0.5 M a) tras 8000 ciclos, b) tras 12000 ciclos.

Para completar la caracterización de los supercondensadores durante los experimentos de carga-descarga se llevaron a cabo varios experimentos de impedancia en distintos puntos del ensayo: antes de ciclar, después de 2000 ciclos a 1.6 V, después de 7000 ciclos (2000 a 1.6 V y 5000 a 1.8 V) y después de 12000 ciclos (2000 a 1.6 V, 5000 a 1.8 V y 5000 a 2 V). La Figura 4.35a y Figura 4.35b muestran los diagramas de Nyquist para los sistemas simétrico y asimétrico respectivamente.

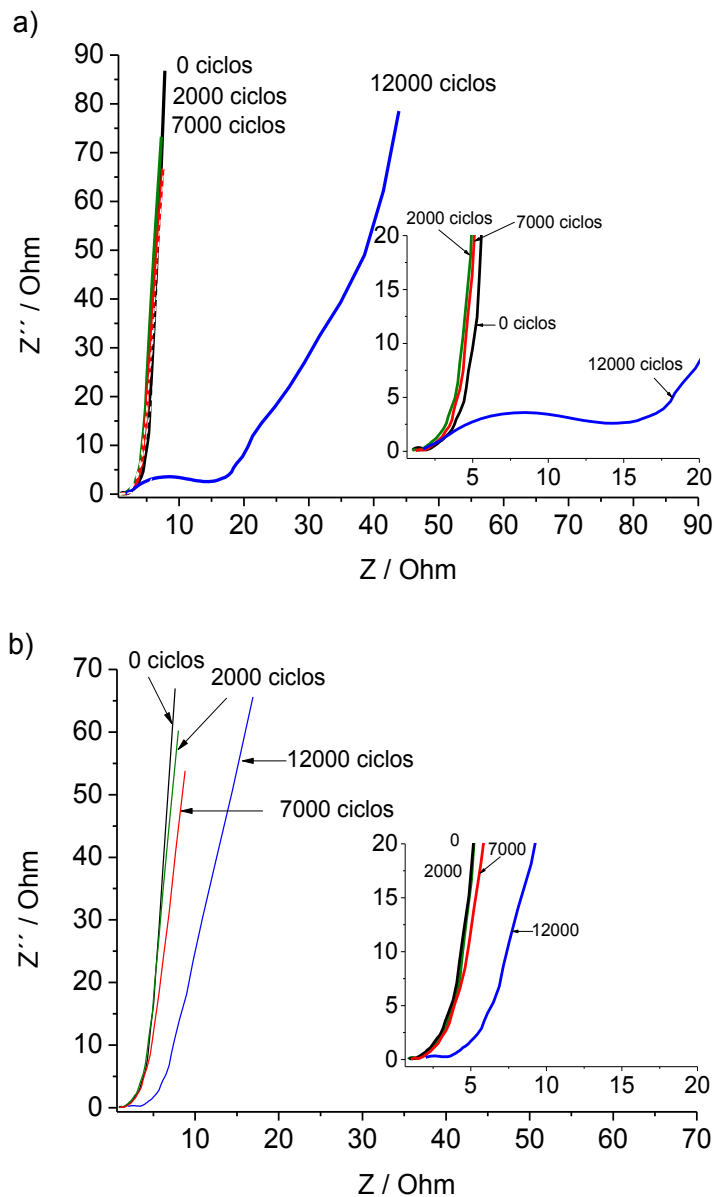


Figura 4.35. Diagramas de Nyquist de los supercondensadores en K_2SO_4 0.5 M tras 0, 2000, 7000 y 12000 ciclos a) Supercondensador simétrico, b) Supercondensador asimétrico.

4.3. El balance de masa como estrategia para extender la ventana de potencial de los supercondensadores en medio neutro

En la Figura 4.35a podemos observar que los diagramas de Nyquist del supercondensador simétrico después de 2000 y 7000 ciclos son muy similares a la impedancia inicial, sin ciclar ($ESR = 1-1.5 \Omega \text{ cm}^2$) indicando que no existen grandes cambios en la superficie del electrodo tras este número de ciclos. Sin embargo, la impedancia tras 12000 ciclos muestra un semicírculo mucho más grande que se corresponde con una ESR de $13 \Omega \text{ cm}^2$, guardando relación con el aumento de resistencia observado en experimentos de carga-descarga a ese número de ciclos. Además la inclinación de la curva de impedancia en torno a 45° que aparece tras este número de ciclos muestra que la contribución difusiva a la impedancia es más importante.

La elevada resistencia del supercondensador simétrico se puede atribuir a un aumento en las resistencias de contacto (la cual puede ocurrir entre granos individuales dentro del electrodo o entre el electrodo y el colector de corriente) o a un aumento de la resistencia distribuida dentro de la estructura de microporos del carbón. En el estudio de impedancia de la celda completa llevada a cabo por Ishimoto et al.¹⁴⁸ con electrolito orgánico, se encontró que el último término de la contribución a la resistencia era el factor determinante. Los resultados de impedancia en electrolito neutro apuntan a hipótesis similares puesto que el aumento en la ESR se debe a un aumento en el diámetro del semicírculo el cual está asociado en mayor medida con la estructura porosa del electrodo.

La Figura 4.35b muestra los diagramas de Nyquist para el supercondensador asimétrico. Las impedancias del supercondensador sin ciclar, tras 2000 y tras 7000 ciclos fueron muy similares con valores en torno a $1-1.5 \Omega \text{ cm}^2$, que son también parecidos a los valores obtenidos para el supercondensador simétrico. Sin embargo, aunque el diagrama de Nyquist tras 12000 ciclos muestra un aumento en la ESR, éste es mucho menos pronunciado que en el caso del supercondensador simétrico al mismo número de ciclos ($2.5 \Omega \text{ cm}^2$ del asimétrico frente a $13 \Omega \text{ cm}^2$ del simétrico). Estos resultados están de acuerdo con los experimentos de carga-descarga y corroboran la mayor degradación en los electrodos del sistema simétrico cuando se utiliza un voltaje máximo de operación cercano a la ventana electroquímica del electrolito.

4.3.6 Espectroscopía infrarroja de los electrodos envejecidos

Como se ha mencionado anteriormente, el electrodo positivo de un supercondensador simétrico está trabajando por encima de su límite de estabilidad, mientras que el negativo está aún lejos de alcanzar su límite negativo. Este hecho podría sugerir que el envejecimiento de supercondensadores simétricos está dominado por la degradación del electrodo positivo. Con el fin de corroborar esta hipótesis, se llevaron a cabo espectros infrarrojos de los electrodos positivo y negativo del supercondensador simétrico tras finalizar los 14000 ciclos de carga-descarga, los cuales se muestran en la Figura 4.36 junto con el espectro infrarrojo de un electrodo del mismo carbón, Picactif, recién preparado.

En la Figura 4.36 se puede apreciar como el espectro del electrodo negativo es muy parecido al espectro de un electrodo fresco Picactif que no ha sido sometido a ensayos de ciclabilidad. La ausencia de nuevas bandas parece indicar que no se han producido cambios químicos tras el número de ciclos en este electrodo. Sin embargo, en el espectro del electrodo positivo aparecen nuevas bandas centradas en el rango 1750-1638 cm^{-1} . La vibración a 1750 cm^{-1} podría provenir de varias absorciones C=O de grupos funcionales oxigenados. En concreto, esta vibración indica que grupos éster o bien lactonas que absorben en la misma región que los ésteres de cadena abierta dominan el espectro. Por otro lado, la banda a 1638 cm^{-1} indica la presencia de grupos carbonilo tipo quinona¹⁴⁹. Se puede apreciar una pequeña banda a 1438 cm^{-1} la cual puede asociarse a flexiones de enlaces C-O-H en ácidos carboxílicos o fenoles, deformaciones C-H o incluso a vibraciones C=C¹⁴⁶. Otras bandas más pequeñas como las que aparecen a 1249-1167 cm^{-1} se pueden atribuir a vibraciones C-O o bien a flexiones del enlace O-H en lactonas, grupos carboxilo y estructuras fenólicas.

Todas estas nuevas bandas han sido creadas como consecuencia del proceso de envejecimiento en el supercondensador simétrico cuando éste se ha cargado-descargado durante numerosos ciclos a 2 V. Los resultados obtenidos por espectrometría infrarroja demuestran que la disminución en prestaciones del supercondensador simétrico en electrolito neutro se debe principalmente a la degradación del electrodo positivo. La aparición de especies orgánicas en este electrodo podría ser una consecuencia de la

4.3. El balance de masa como estrategia para extender la ventana de potencial de los supercondensadores en medio neutro

degradación del electrolito y de la oxidación del carbón a los potenciales tan positivos que soporta el electrodo en el supercondensador simétrico.

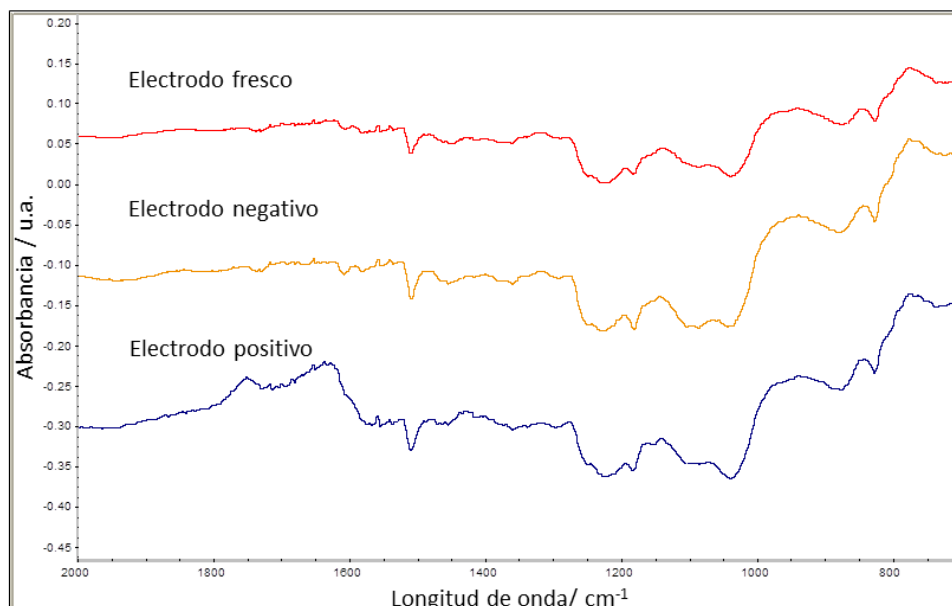


Figura 4.36. Espectro FTIR del electrodo Pica recién preparado y espectros “post-mortem” (tras 14000 ciclos de carga-descarga) de los electrodos positivo y negativo del supercondensador simétrico.

4.3.7 Conclusiones

Se ha investigado el efecto beneficioso del balance de masa en el comportamiento electroquímico de supercondensadores basados en carbón con electrolito neutro. Los estudios de voltametría cíclica en K_2SO_4 0.5 M son una evidencia de la amplia ventana de estabilidad electroquímica de este electrolito tanto con carbón Picatif como con carbón Z. Estos resultados fueron utilizados para determinar la masa de material activo que debía incorporarse en los electrodos positivo y negativo en un supercondensador asimétrico. En el caso del carbón Picatif, se obtuvo la relación de masas $m^+/m^- = 2.46$, mientras que para el carbón Z la relación de masas óptima resultó ser $m^+/m^- = 5$.

Para investigar el efecto del balance de masas en supercondensadores se realizaron estudios de ciclabilidad tanto para supercondensadores simétricos como asimétricos fabricados con carbón Picatif. Aunque ambos tipos de supercondensadores muestran un buen comportamiento a voltajes modestos (2000 ciclos a 1.6 V y 7000 ciclos

adicionales a 1.8 V), se produce una completa pérdida de las prestaciones del sistema simétrico cuando el voltaje se aumenta hasta 2 V. Por el contrario, el comportamiento del sistema asimétrico es mucho mejor en términos de energía específica, capacitancia y resistencia en serie equivalente. Por tanto, se demuestran los efectos beneficiosos de diseñar un sistema asimétrico para extender la ventana de potencial en electrolito neutro.

Por último, la presencia de productos de degradación evidenciados por espectroscopía infrarroja únicamente en el electrodo positivo, confirma que la pérdida de prestaciones del supercondensador simétrico en electrolito neutro a 2 V se debe principalmente a la degradación del electrodo positivo.

4.4. Comportamiento electroquímico de supercondensadores basados en líquido iónico

4.4.1 Introducción

Como se ha comentado anteriormente, la principal desventaja de los supercondensadores es su baja densidad de energía. Dado que la energía es directamente proporcional al cuadrado del voltaje de operación, una manera efectiva de aumentarla consiste en aumentar este voltaje. Los líquidos iónicos son los candidatos idóneos ya que presentan una amplia ventana de estabilidad electroquímica que permite que los supercondensadores operen a voltajes tan altos como 3.5 V en la mayoría de casos, lo cual supone un incremento significativo en la capacidad de almacenar energía. Además, estos electrolitos presentan una elevada estabilidad térmica y una baja inflamabilidad por lo que permiten desarrollar supercondensadores respetuosos con el medioambiente y capaces de operar a altas temperaturas, lo cual no es posible con los supercondensadores comerciales disponibles actualmente basados en disolventes orgánicos tóxicos, volátiles e inflamables. La principal desventaja de los líquidos iónicos frente a otros electrolitos acuosos u orgánicos es su baja conductividad que, junto con el resto de sus propiedades físico-químicas, depende de la naturaleza química de los iones que forman parte del líquido iónico en cuestión. A temperatura ambiente, presentan valores de conductividad típicos en el rango de $0.1\text{--}14\text{ mS cm}^{-1}$. Sin embargo, cuando se incrementa la temperatura a $60\text{--}80^\circ\text{C}$ la conductividad se eleva a $20\text{--}30\text{ mS cm}^{-1}$, que es del mismo orden de magnitud que la que presentan electrolitos basados en carbonato de propileno (10 mS cm^{-1}) o acetonitrilo (60 mS cm^{-1}), y que se utilizan en supercondensadores comerciales^{103,150}.

Los líquidos iónicos que se han investigados como electrolitos en supercondensadores están basados fundamentalmente en cationes de tipo imidazolio y pirrolidinio así como sales de amonio cuaternarias que se combinan con aniones como tetrafluoroborato, trifluorometanosulfonato, bis(trifluorometanosulfonil)imida (TFSI), bis(fluorosulfonil)imida o hexafluorofosfato^{31,151–154}. En particular, el líquido iónico N-butil-N-metilpirrolidinio bis(trifluorometanosulfonil)imida (PYR₁₄TFSI) presenta un equilibrio entre una amplia ventana de estabilidad electroquímica y una moderada conductividad iónica¹⁵⁵, razón por la cual se considera uno de los más prometedores^{35,63,105,150,156–158} y ha sido elegido como electrolito en esta investigación. En concreto, el PYR₁₄TFSI ha sido utilizado como electrolito en supercondensadores

basados en carbón activado^{63,150}, xerogeles^{35,156} y también en supercondensadores híbridos¹⁵⁶⁻¹⁵⁸. En la mayoría de estos ejemplos la temperatura de trabajo se aumentó hasta 60°C obteniéndose mejores resultados debido al aumento de la conductividad iónica de los líquidos iónicos.

En el Capítulo 4.2 se investigaron las propiedades electroquímicas de varios carbones en electrolitos convencionales y se establecieron las bases de cómo seleccionar el carbón más apropiado para su uso en un electrolito determinado. Aunque la mayoría de los carbones disponibles en el mercado están ya optimizados para ser utilizados en electrolitos convencionales, no lo están para operar con líquidos iónicos. Existen varios trabajos de investigación dedicados a la comparación de carbones activados con distintas propiedades texturales en supercondensadores basados en líquidos iónicos. Sin embargo, existe controversia con respecto a cómo afecta la microestructura del carbón a las propiedades capacitivas del material y por tanto al comportamiento del supercondensador. Algunos grupos de investigación postulan que una distribución estrecha del tamaño de poro que encaje perfectamente con el tamaño de los iones del líquido iónico proporcionaría el mejor comportamiento^{57,59}. Otros grupos afirman que la existencia de mesoporos podría ayudar a obtener mayores capacitancias al facilitar la incorporación de los iones voluminosos del líquido iónico en los poros además de mejorar la mojabilidad de los electrodos con el electrolito^{64,105,156,159,160}.

En este capítulo se ha realizado un gran esfuerzo por relacionar las propiedades texturales y físico-químicas de los carbones con el comportamiento electroquímico de supercondensadores que utilizan dichos carbones como material activo y líquidos iónicos como electrolito. Por este motivo se han seleccionado los carbones Picatif, YECA, Z, T y CDC2 ya que presentan diferentes propiedades tanto texturales como de química superficial. La siguiente tabla muestra un resumen de las propiedades fisicoquímicas de dichos carbones que fueron investigadas en detalle en el Capítulo 4.1.

Tabla 4.3. Propiedades fisicoquímicas de los carbones investigados.

Carbón	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_e ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	L_0 (nm)	V_{micro} (%)	Grupos funcionales (%)	σ (S cm^{-1})
Picatif	2411	1265	1.4	48	2	0.25
YECA	2175	970	1.1	78	7	0.20
Carbón Z	1551	843	1.5	49	9	0.12
Carbón T	1263	300	0.7	75	2	0.93
CDC2	1452	882	2.8	28	0.2	4.82

En este capítulo se evalúa el comportamiento electroquímico de supercondensadores fabricados a partir de electrodos formulados con dichos carbones (en proporción 80:10:10) utilizando una malla de acero inoxidable (500 μm) y empleando como electrolito el líquido iónico N-butil-N-metilpirrolidinio bis (trifluorometanosulfonil) imida ($\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$). Para caracterizar los distintos supercondensadores se utiliza una configuración de dos electrodos en celda Swagelok® y se realizan ensayos de espectroscopía de impedancias y de carga-descarga galvanostática tanto a temperatura ambiente como a 60°C. De forma análoga al Capítulo 4.2, los resultados obtenidos para los distintos supercondensadores se analizan teniendo en cuenta las propiedades fisicoquímicas de los carbones utilizados. Además, también se examinan diferentes variables como la temperatura de operación, el voltaje de operación así como la intensidad de corriente.

4.4.2 Influencia de las propiedades fisicoquímicas de los carbones en la espectroscopía de impedancias

Como se ha mencionado anteriormente se construyeron supercondensadores a partir de los siguientes carbones; Picatif, YECA, Z, T y CDC2. Los tres primeros son carbones microporosos con cierto porcentaje de mesoporos, el carbón T es fundamentalmente microporoso y el CDC2 fundamentalmente mesoporoso (detalles en el Capítulo 4.1, sección 4.1.1). Con respecto a la química superficial, los carbones YECA y Z presentan una cantidad significativa de grupos funcionales aunque la naturaleza química de los mismos parece ser distinta. De acuerdo con el espectro de infrarrojos, en el carbón Z la mayoría de los grupos son de tipo oxigenado mientras que en el espectro de infrarrojos de YECA no se detectaron grupos oxigenados.

La Figura 4.37 muestra el diagrama de Nyquist de los 5 supercondensadores caracterizados a 60°C. A frecuencias muy altas, la parte imaginaria de la impedancia tiende a cero y la resistencia medida está determinada principalmente por el electrolito (R_e). Podemos observar que a altas frecuencias, se obtiene un semicírculo para todos los supercondensadores. Como ya se ha comentado, el diámetro de este semicírculo ha sido descrito como una resistencia de pseudo-transferencia (R_i) asociada con la estructura porosa del electrodo y con la presencia de grupos funcionales¹⁰¹. En concreto, la R_i del supercondensador aumenta con la cantidad de grupos funcionales oxigenados¹⁴³. La suma de ambas resistencias ($R_e + R_i$) se relaciona habitualmente con la ESR, que puede obtenerse también a partir de los experimentos de carga-descarga. La Figura 4.37 muestra valores en torno a $20 \Omega \text{ cm}^{-2}$ para todos los carbones, excepto para el carbón Z, para el cual se obtiene un valor superior de $55 \Omega \text{ cm}^{-2}$. Este semicírculo más grande para el carbón Z se observaba también en electrolito ácido (ver Capítulo 4.2), y se explica por la alta presencia de grupos funcionales oxigenados (~9%) que fueron evidenciados por TGA y FTIR. Los semicírculos del resto de carbones son en comparación, mucho más pequeños, incluyendo el carbón YECA. Este hecho resulta particularmente interesante ya que este carbón también presentaba una cantidad significativa de grupos funcionales (~7%). Sin embargo, todo parece indicar que la naturaleza de estos grupos, que apunta a ser de carácter fluorado, no tiene el efecto negativo que se observa con las funcionalidades de naturaleza oxigenada del carbón Z. Por tanto, merece la pena destacar que no sólo la cantidad de grupos funcionales sino también la naturaleza de los mismos, afectan la electroquímica de los carbones activados.

A bajas frecuencias, los materiales puramente capacitivos muestran una línea vertical en el diagrama de Nyquist mientras que la presencia de efectos difusivos, típica de materiales microporosos, resulta en una línea inclinada que alcanza un valor de 45° en el caso de comportamientos puramente difusivos. La Figura 4.37 muestra que la parte imaginaria de la impedancia aumenta rápidamente para el CDC2, mostrando el comportamiento capacitivo del electrodo. Sin embargo para el carbón T, se observa claramente como la contribución difusiva es más importante en este carbón, mostrando una inclinación de la curva de impedancia de aproximadamente 45°. Estas mismas tendencias se observaron en el diagrama de Nyquist de estos

carbones en electrolito ácido (Figura 4.11) y fueron explicadas atendiendo a las propiedades texturales de estos carbones. Resulta lógico que el carbón T, con un 75% de microporos y tamaño de poro de 0.7 nm presente una mayor limitación por difusión que el carbón mesoporoso CDC2 ($L_0 \sim 3$ nm). Esta limitación que presenta el carbón T es aún más acusada en líquido iónico que en medio ácido debido al mayor tamaño de los iones del líquido iónico (~ 0.8 nm). De hecho, el área accesible a los iones del electrolito o área efectiva (área superficial correspondiente a poros ≥ 0.8 nm) es tan sólo de $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en el carbón T. Picatif, Z y el carbón YECA, con poros de mayor tamaño que el carbón T presentan resultados intermedios de acuerdo a sus propiedades texturales. Los resultados obtenidos a 25°C muestran la misma tendencia con respecto a los carbones activos pero todas las curvas y por tanto los valores de ESR están desplazados hacia la derecha debido a la menor conductividad y mayor viscosidad del $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ a esa temperatura.

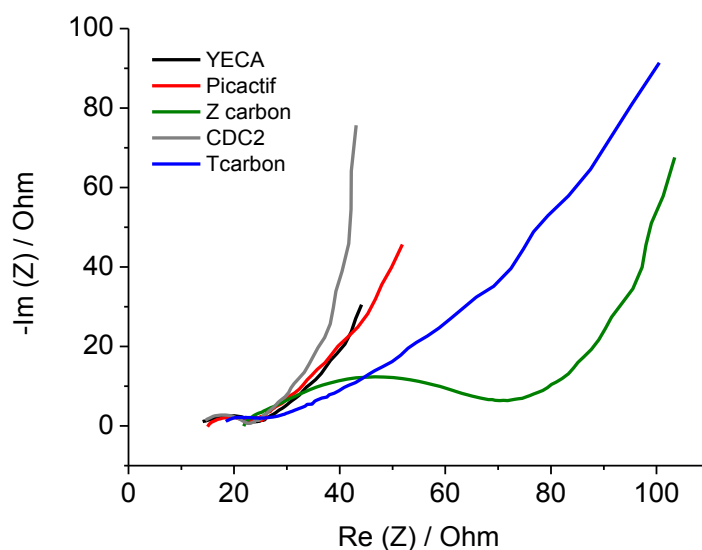


Figura 4.37. Diagrama de Nyquist para los supercondensadores basados en líquido iónico a 60°C . Potencial aplicado de 0 V, amplitud 10mV, rango de frecuencia estudiado: 200 kHz-10 mHz.

4.4.3 Influencia de las propiedades fisicoquímicas de los carbones en los ensayos de carga-descarga

Además de la espectroscopía de impedancias, los supercondensadores se sometieron a diferentes ensayos de carga-descarga variando el voltaje máximo de operación, las intensidades de carga-descarga así como la temperatura de operación. A partir de los perfiles de descarga se evaluó la capacitancia específica (C_{ma}), la resistencia en serie equivalente (ESR) y la energía específica (E_{real}) aplicando las Ecuaciones 3.15-3.17. En los siguientes apartados se discute cómo influyen las propiedades texturales y superficiales de los distintos carbones, así como la temperatura, el voltaje máximo y la intensidad en los parámetros electroquímicos evaluados.

4.4.3.1 Ensayos de carga-descarga de 0 V a 2V

Las prestaciones de los distintos supercondensadores en función de sus propiedades fisicoquímicas así como el efecto de la temperatura, se evaluaron mediante ensayos de carga-descarga de 0 a 2 V a 25°C y a 60°C. La Figura 4.38 muestra los valores de C_{ma} , ESR y E_{real} para todos los supercondensadores a temperatura ambiente (Figura 4.38a, b y c) y a 60°C (Figura 4.38d, e y f) frente a la intensidad de corriente aplicada. Se puede observar que los distintos supercondensadores basados en líquido iónico siguen la misma tendencia para C_{ma} y E_{real} tanto a 25°C como a 60°C: YECA >> Pica > CDC2 \geq Z > T. Sin embargo, los valores de C_{ma} y E_{real} son considerablemente más elevados a 60°C para todos los carbones. En concreto, se obtiene un aumento superior al 50% en los valores de C_{ma} y valores de E_{real} 3 veces superiores al pasar de 25°C a 60°C. Esta tendencia guarda relación con las propiedades texturales de los carbones, especialmente con el tamaño de poro y el área superficial efectiva (S_e) de los mismos. S_e representa el área accesible a los iones del electrolito, que en este caso son de gran tamaño (0.8 nm), por lo que es particularmente importante conocer qué fracción del área superficial total del carbón es accesible para estos iones. El carbón YECA con S_e de 970 m² g⁻¹ presenta los valores más altos de C_{ma} y E_{real} alcanzando valores de 197 F g⁻¹ y de 17 Wh kg⁻¹ a 5 mA cm⁻² y 60°C respectivamente. Por el contrario, los valores más bajos de C_{ma} y E_{real} corresponden al carbón T con tan sólo 50 F g⁻¹ y 4 Wh kg⁻¹ a 5 mA cm⁻²

² y 60°C respectivamente. El carbón T presenta el menor tamaño de poro de los carbones estudiados ($L_0 = 0.7$ nm) y, como consecuencia su S_e es de sólo $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en este electrolito.

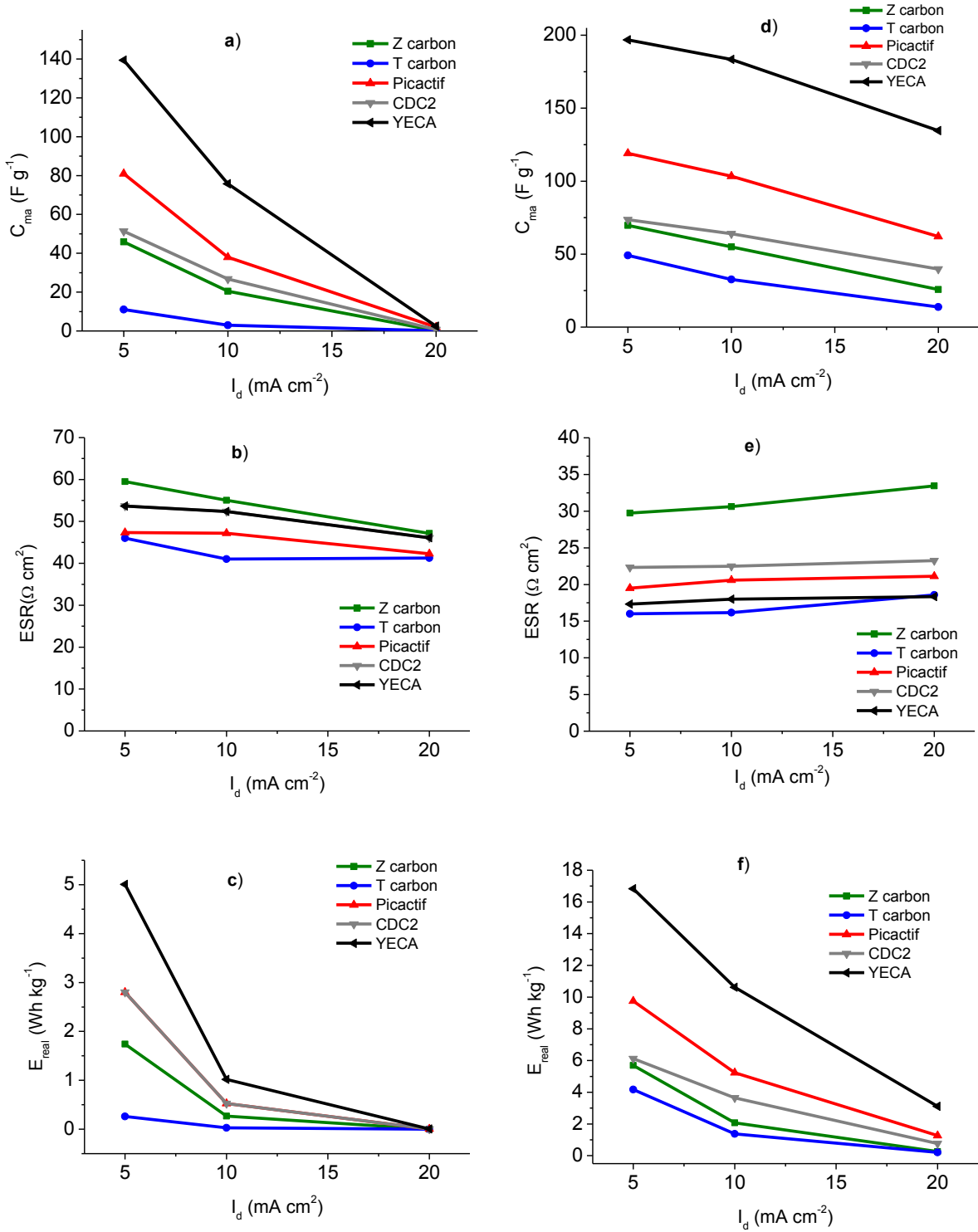


Figura 4.38. a) C_{ma} , b) ESR y c) E_{real} de los supercondensadores en líquido iónico a un $V_{max} = 2 \text{ V}$ a 25°C. d) C_{ma} , e) ESR y f) E_{real} a 60°C.

Como tendencia general, la C_{ma} y la E_{real} disminuyen cuando aumenta la corriente de descarga (I_d) para todos los carbones. Sin embargo, conviene mencionar que esta disminución con la corriente es más acusada a 25°C donde la conductividad iónica del $PYR_{14}TFSI$ es menor y existen más limitaciones en el movimiento de iones. En cuanto a cómo varían la C_{ma} y la E_{real} en función del carbón utilizado para la fabricación del supercondensador, se puede observar que para todos los carbones activados microporosos (carbón T, YECA, Z y Picatif) el efecto de la intensidad de corriente es más importante que para el carbón mesoporoso CDC2. La disminución de la C_{ma} y la E_{real} con la intensidad es menos pronunciada para CDC2 debido posiblemente a la ausencia de microporos en este carbón. Por ello, incluso a corrientes elevadas, los voluminosos iones del líquido iónico son capaces de difundir con facilidad en los poros de este carbón, que son considerablemente mayores ($L_0 \sim 2.8$ nm) que los del resto de carbones activados.

En cuanto a la ESR, diversos estudios han demostrado que el aumento de la temperatura conduce a una disminución de la viscosidad y a un aumento de la conductividad en los líquidos iónicos^{157,158}. Como consecuencia, se observa una disminución de la ESR junto con un incremento en la C_{ma} y en la E_{real} para todos los carbones. En concreto, los valores de ESR se reducen a menos de la mitad; desde 50 a 20 $\Omega \text{ cm}^{-2}$ (Figura 4.38b y e) cuando la temperatura se eleva de 25°C a 60°C. A 60°C, la ESR más alta se obtiene para el Z carbón, con valores en torno a 30 $\Omega \text{ cm}^{-2}$, significativamente más altos que para el resto de carbones con valores en torno a 20 $\Omega \text{ cm}^{-2}$, lo cual guarda relación con el gran semicírculo observado anteriormente en espectroscopía de impedancias. En el Capítulo 4.2 se mostraba como este carbón presentaba también la resistencia más alta en electrolitos convencionales, lo cual se atribuyó a la presencia de grupos funcionales en este carbón los cuales le confieren un valor bajo de conductividad eléctrica ($\sigma = 0.12 \text{ S cm}^{-1}$). Además, la presencia de funcionalidades hidrofílicas puede aumentar la resistencia de contacto en la interfase debido al carácter hidrofóbico del líquido iónico¹⁶¹.

4.4.3.2 Efecto del voltaje máximo de operación

Una de las principales ventajas de trabajar con un líquido iónico como electrolito, es la posibilidad de trabajar a voltajes máximos de operación (V_{\max}) más altos y por tanto aumentar la densidad de energía del dispositivo. Con el fin de estudiar el efecto del voltaje de operación (V_{\max}) en el comportamiento electroquímico de los supercondensadores, se llevaron a cabo experimentos de carga-descarga variando dicho voltaje. La temperatura de los ensayos se fijó a 60°C, pues a esta temperatura se obtuvieron los mejores resultados en términos de C_{ma} , ESR y E_{real} en el apartado anterior. Se fijó la corriente de descarga (I_d) a 10 mA cm⁻² y se varió el V_{\max} desde 2 V hasta 3.5 V con incrementos de 0.5 V. La Figura 4.39a muestra la evolución de C_{ma} y de E_{real} frente al voltaje de operación para los distintos supercondensadores investigados.

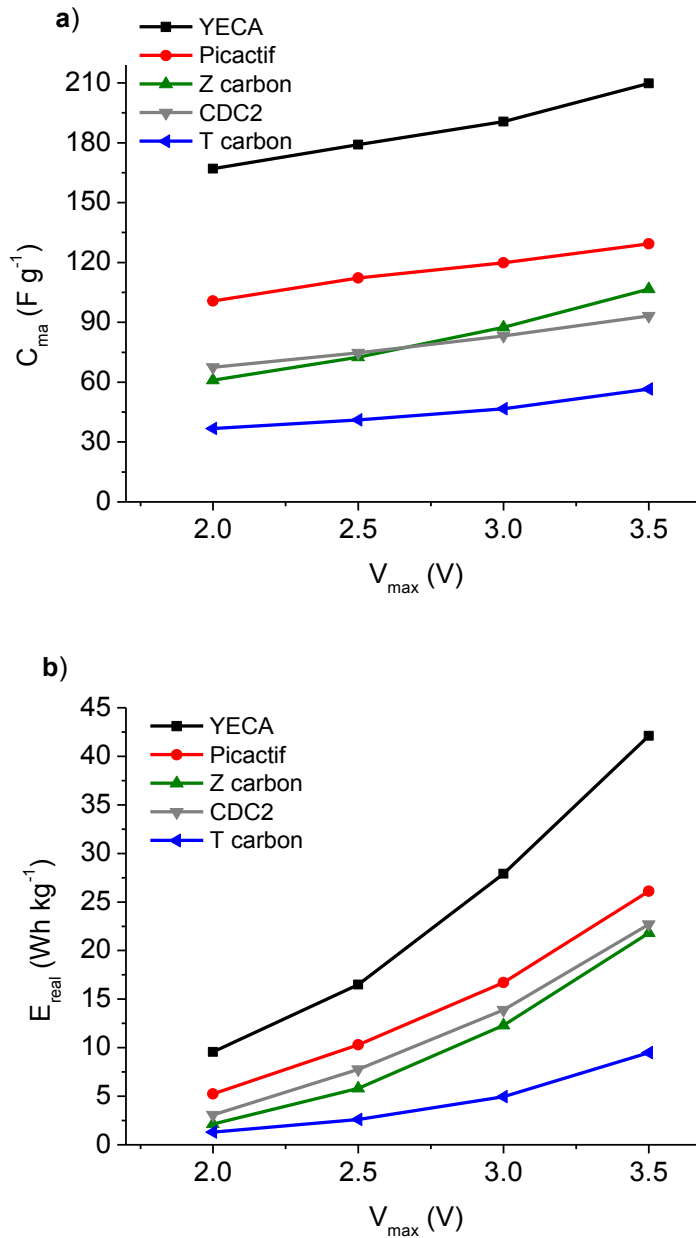


Figura 4.39. a) C_{\max} y b) E_{real} frente al voltaje de operación de los diferentes supercondensadores obtenidas a partir de los experimentos de carga-descarga a 60°C .

Se puede observar una variación lineal con el V_{\max} en todos los casos, obteniéndose un aumento significativo en los valores de C_{\max} al pasar de 2 V a 3.5 V. Por ejemplo para el carbón YECA se obtienen 167 F g^{-1} a 2 V frente a 200 F g^{-1} a 3.5 V. Este carbón presenta los valores más altos, seguido de Picatif, CDC2, carbón Z y carbón T, tal y como ocurriría en los experimentos realizados en el apartado anterior. Estos resultados están relacionados con las propiedades texturales de los carbones

obteniéndose el valor más alto de C_{ma} (200 F g^{-1}) para el carbón YECA ($L_0 = 1.1 \text{ nm}$; $S_e = 970 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) a 3.5 V , mientras que la C_{ma} para el carbón T ($L_0 = 0.7 \text{ nm}$ $S_e = 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) es de tan solo 50 F g^{-1} al mismo voltaje de operación. Para el resto de carbones con $S_e \geq 850 \text{ m}^2/\text{g}$ se obtienen resultados intermedios.

La Figura 4.39 b muestra la variación de la E_{real} calculada a partir del área encerrada en la descarga (Ecuación 3.17) frente al voltaje de operación para los distintos supercondensadores. En este caso la E_{real} varía de forma exponencial con el voltaje de operación y se conserva la misma tendencia obtenida para la C_{ma} : $YECA \gg Pica > CDC2 \geq Z > T$. En este caso, el aumento de la E_{real} con el voltaje de operación es mucho más significativo que el aumento de C_{ma} , obteniéndose por ejemplo para el carbón Picactiv valores de 25 Wh kg^{-1} a 3.5 V frente a 5 Wh kg^{-1} a 2 V .

4.4.3.3 Comportamiento electroquímico de los supercondensadores en condiciones óptimas de temperatura y voltaje

Para completar la caracterización electroquímica, se evaluó el comportamiento de los supercondensadores a un voltaje máximo de 3.5 V a diferentes intensidades de corriente y a 60°C . La Figura 4.40a muestra un ejemplo de los perfiles de carga-descarga de los diferentes supercondensadores a una intensidad de corriente de 10 mA cm^{-2} . Los perfiles son lineales y no se observan distorsiones importantes que sugieran la presencia de fenómenos pseudocapacitivos. Merece la pena resaltar que, como se ha venido reflejando en los apartados anteriores, el carbón YECA muestra un comportamiento mucho mejor que el resto de carbones activados. Esto se evidencia en el perfil de carga-descarga puesto que el área encerrada bajo la curva de descarga, proporcional a la energía real, es mucho mayor que en el resto de carbones.

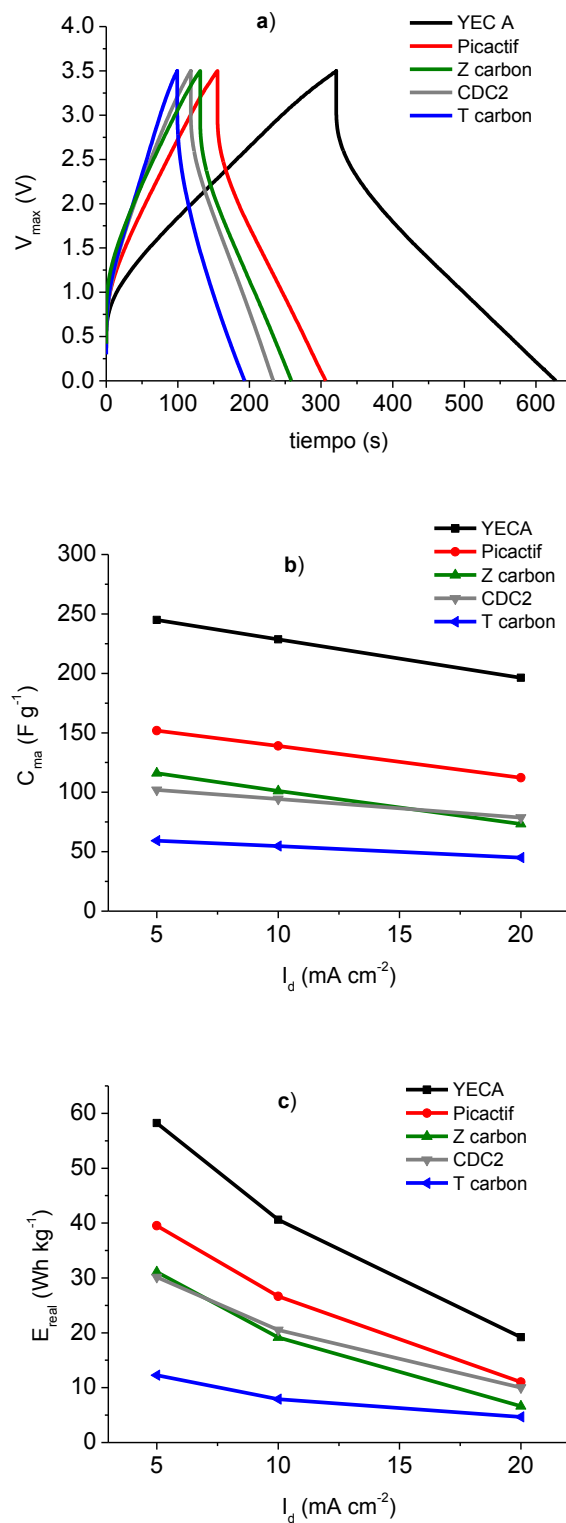


Figura 4.40. a) Perfiles de carga-descarga de los supercondensadores; b) C_{ma} ; c) E_{real} ($V_{max} = 3.5 V$; $I_d = 10 mA cm^{-2}$, $60^\circ C$).

La C_{ma} y la E_{real} obtenidas a partir de los perfiles de carga-descarga para los diferentes carbones se muestran en la Figura 4.40b y Figura 4.40c respectivamente, observándose la misma tendencia que en los apartados anteriores: YECA \gg Pica $>$ CDC2 \geq Z $>$ T. Como se puede apreciar el carbón T muestra los valores más bajos (59 F g^{-1} and 12 Wh kg^{-1} at 5 mA cm^{-2}) lo cual puede explicarse por la baja área efectiva de este carbón ($S_e \sim 300 \text{ m}^2/\text{cm}$) consecuencia del tamaño de sus poros ($L_o = 0.7 \text{ nm}$). Los carbones CDC2 y Z, con valores similares de S_e (843 y $882 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), presentan valores parecidos de C_{ma} ($\sim 110 \text{ F/g}$) y E_{real} ($\sim 30 \text{ Wh/kg}$). El carbón Picactif, con el área superficial efectiva más alta ($1265 \text{ m}^2/\text{g}$) presenta valores de C_{ma} y E_{real} de 152 F g^{-1} y 40 Wh kg^{-1} , respectivamente. El caso del carbón YECA es particularmente interesante pues aun teniendo un área superficial efectiva ligeramente menor que el carbón Picactif, ($970 \text{ m}^2/\text{g}$ vs. $1265 \text{ m}^2/\text{g}$) presenta los valores más altos de C_{ma} y E_{real} , alcanzando los 245 F g^{-1} y 58 Wh kg^{-1} a bajas densidades de corriente. Otro parámetro que se ha tenido en cuenta para analizar los resultados es el área superficial media (S_{av}). S_{av} representa un valor del área superficial más realista del carbón, pues es el resultado de la convergencia de los valores obtenidos a partir de 4 técnicas independientes e igualmente válidas^{120,133,162}. Aunque el carbón YECA presenta una S_{av} ligeramente superior a la del carbón Picactif ($1631 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ vs. $1447 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), esta pequeña diferencia no justificaría por sí sola los resultados significativamente mejores obtenidos para el carbón YECA. Por tanto, la S_e y la S_{av} de los carbones no son los únicos factores que afectan el comportamiento electroquímico de supercondensadores, sino que también la distribución de tamaño de poro y la naturaleza de los grupos funcionales superficiales parecen tener un papel importante.

En este sentido conviene recordar que el estudio detallado de las propiedades texturales (Tabla 4.1), muestra que el carbón YECA tiene un tamaño de poro más pequeño que el Picactif (1.1 nm vs. 1.4 nm) con un porcentaje de volumen de microporos ($V_{micro} \%$) más alto en el caso del YECA, 78% vs. 48% del Picactif. Además, la distribución de poro del YECA es más estrecha que para el Picactif y muestra un máximo alrededor de 0.8 nm que coincide con el tamaño de los iones del $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$. Como se ha mencionado anteriormente, algunos autores afirman que una distribución de poro cercana al tamaño de los iones del electrolito conduce a mayores capacitancias⁵⁷. Sin duda, la combinación del carácter microporoso del carbón YECA,

la estrecha distribución de poro y los poros con un tamaño igual que el de los iones del electrolito, tienen un efecto positivo en el comportamiento de supercondensadores fabricados con este carbón. Sin embargo, es posible que el comportamiento electroquímico del YECA, que se desmarca del resto y que presenta resultados mucho mejores, no pueda explicarse teniendo en cuenta las propiedades texturales exclusivamente. En este caso particular, otros factores como la química superficial del carbón pueden tener influencia en los valores de C_{ma} y E_{real} . Una hipótesis podría ser que la naturaleza hidrofóbica de los grupos funcionales fluorados determinados mediante TGA podría tener una influencia positiva en el excelente comportamiento de los supercondensadores basados en carbón YECA.

Diagrama de Ragone

Para evaluar las prestaciones de los supercondensadores en términos de energía real (E_{real}) y potencia media (P_{media}) se construyó el diagrama de Ragone, que se muestra en la Figura 4.41. Los valores de E_{real} y P_{media} de los distintos supercondensadores a 60°C fueron calculados a partir de las ecuaciones 3.17 y 3.19, donde el punto de mayor energía se corresponde con la intensidad más baja de 5 mA cm⁻². En cuanto a los valores de potencia se observa una tendencia similar observada para los valores de C_{ma} y E_{real} : YECA >> Pica > CDC2 ~ Z > T. El valor más alto se obtiene para el carbón YECA (1.14 kW kg⁻¹ a 50 mA cm⁻²), mientras que el valor más bajo se obtiene para el carbón T (0.63 kW kg⁻¹ a 50 mA cm⁻²). Los carbones CDC2, Z y Picatif presentan valores intermedios. La potencia media está calculada teniendo en cuenta la E_{real} , por lo que no es de extrañar que el carbón T presente valores particularmente bajos.

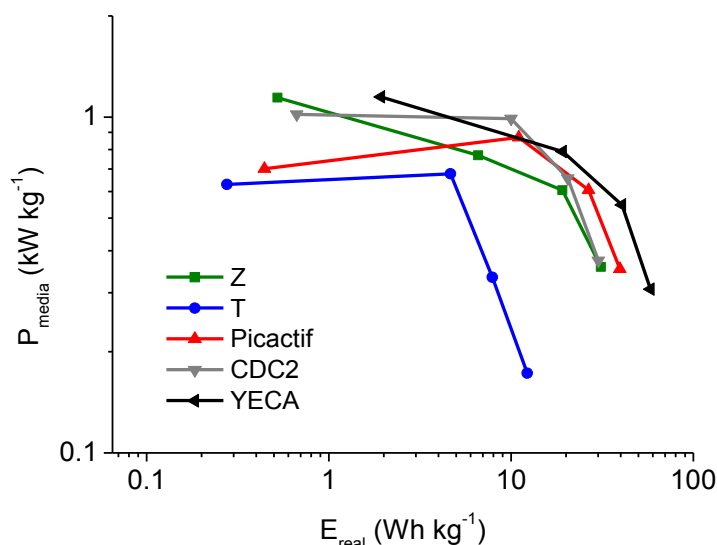


Figura 4.41. Diagrama de Ragone obtenido a partir de experimentos de carga-descarga para supercondensadores simétricos basados en PYR₁₄TFSI a 60°C.

4.4.4 Conclusiones

Se ha investigado el comportamiento electroquímico de supercondensadores basados en el líquido iónico PYR₁₄TFSI considerando 5 carbones activados con propiedades texturales y superficiales diferentes.

Se ha demostrado el efecto positivo del aumento de la temperatura de operación desde 25°C hasta 60°C y del voltaje máximo de operación desde 2 V hasta 3.5 V en el comportamiento electroquímico para todos los carbones investigados. En todos los casos los mejores resultados se obtienen cuando los supercondensadores se ciclan de 0 a 3.5 V a 5 mA cm⁻² y a 60°C, obteniéndose valores de C_{ma} en el rango de 100-250 F g⁻¹ y E_{real} en el rango de 30-60 Wh kg⁻¹, dependiendo del carbón utilizado.

Se ha encontrado que los valores de C_{ma} y E_{real} de los supercondensadores siguen la siguiente tendencia dependiendo de los carbones activos utilizados en los electrodos: YECA >> Pica > CDC2 ≥ Z > T.

El carbón T presenta el valor más bajo de C_{ma} y E_{real} debido a su baja área efectiva ($S_e \sim 300$ m² g⁻¹) y a su pequeño tamaño de poro ($L_0 = 0.7$ nm).

CDC2 y Z con similar área superficial efectiva ($S_e \geq 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), presentan unas propiedades electroquímicas muy parecidas.

El carbón YECA presenta los valores más altos de C_{ma} y E_{real} alcanzando valores de 245 F g^{-1} y 58 Wh kg^{-1} respectivamente cuando es ciclado a 3.5 V , utilizando 5 mA cm^{-2} y 60°C .

Estos valores sobrepasan los valores obtenidos para el carbón Picatif en las mismas condiciones (152 F g^{-1} y 40 Wh kg^{-1}) a pesar de que Picatif tiene un área específica efectiva (S_e) mayor que YECA ($1265 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ vs. $970 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Esto parece indicar que, aunque la S_e es un factor determinante en el comportamiento electroquímico de estos supercondensadores, otros factores como la distribución de poro y la química superficial del carbón son también decisivos.

Se ha demostrado que los supercondensadores fabricados con el carbón YECA que presenta una combinación de; microporosidad elevada (78%), distribución de tamaño de poro estrecha y centrada en el tamaño de los iones del electrolito (0.8 nm), la mayor S_{av} ($1631 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y grupos funcionales posiblemente de carácter fluorado, presentan las mejores prestaciones. Los resultados obtenidos ponen por tanto de manifiesto que el carbón YECA, se presenta como una opción prometedora para el diseño de supercondensadores basados en líquido iónico.

4.5 Supercondensadores basados en una mezcla de acetonitrilo y líquido iónico

4.5.1 Introducción

Como se ha comentado con anterioridad, una de las ventajas más interesantes del uso de líquidos iónicos como electrolitos es la posibilidad de aumentar el voltaje de operación de los supercondensadores hasta 3.5 V, con el correspondiente aumento en la energía específica. Sin embargo, debido a la alta viscosidad y baja conductividad de los líquidos iónicos, la resistencia en serie equivalente (ESR) de los supercondensadores es considerablemente alta, lo cual limita en gran medida los valores de potencia.

En este sentido, diversos autores han propuesto aumentar la temperatura del dispositivo hasta 60° C^{63,150} o bien utilizar mezclas de líquido iónico y disolventes orgánicos tales como carbonato de propileno¹⁰⁶, acetonitrilo (ACN)¹⁶³ o butironitrilo¹⁶⁴ como estrategias para reducir la ESR y mejorar la potencia de los supercondensadores basados en líquidos iónicos. A. Lewandowski et al.¹⁰³ estudiaron en profundidad las conductividades de diversos líquidos iónicos mezclados con acetonitrilo y carbonato de propileno en diversas proporciones, demostrando que el máximo de conductividad se obtiene cuando el disolvente orgánico se encuentra al 50% en peso en la mezcla. Estos autores pusieron de manifiesto que, con electrolitos compuestos por mezclas, es posible conseguir un buen compromiso entre valores de energía y potencia. En el caso particular del líquido iónico PYR₁₄TFSI, A. Krause y A. Balducci¹⁰⁶ investigaron un supercondensador basado en una mezcla de este líquido iónico con carbonato de propileno operando a 3.5 V y 50 mA cm⁻² y obteniendo valores de energía y potencia específica de 19.2 Wh kg⁻¹ y 19 kW kg⁻¹ respectivamente. Más recientemente, V. Ruiz *et al.*¹⁶⁴ propusieron mezclas de PYR₁₄TFSI con diversos disolventes orgánicos estudiando en detalle la conductividad y las propiedades térmicas de las mismas. En concreto, demostraron que una mezcla basada en PYR₁₄TFSI y butironitrilo es capaz de operar como electrolito en supercondensadores de manera segura entre -20°C y +80°C exhibiendo altos valores de capacitancia (~125 F g⁻¹ a 500 mA g⁻¹) y una mejor respuesta a altas densidades de corriente de descarga.

En el capítulo anterior se han mostrado resultados que demuestran el efecto positivo que tiene el aumento de la temperatura del supercondensador basado en PYR₁₄TFSI en su comportamiento electroquímico. En un intento por ampliar las aplicaciones de los líquidos iónicos en supercondensadores, en este capítulo se ha explorado otra alternativa

que es precisamente la utilización de mezclas de disolventes orgánicos convencionales con líquidos iónicos. Aunque la ventana de estabilidad electroquímica de estos electrolitos tipo mezcla es normalmente más baja que en el caso de los líquidos iónicos puros, esta ventana es todavía mayor que en el caso de electrolitos orgánicos convencionales (TBABF₄ o TBAPF₆ en acetonitrilo o bien Et₄NBF₄ en carbonato de propileno).

En el caso particular de las mezclas de acetonitrilo (ACN) con el líquido iónico basado en el anión bis(trifluorometanosulfonil)imida (TFSI), la mayor ventana de estabilidad electroquímica con respecto al electrolito orgánico comúnmente utilizado (TBPF₆ 0.5 M en ACN), ha sido atribuida a la estabilidad del componente aniónico del líquido iónico¹⁶⁵. Adicionalmente, dada la buena estabilidad térmica y baja toxicidad de los líquidos iónicos, éstos pueden añadirse al acetonitrilo para minimizar los problemas de toxicidad e inflamabilidad asociados con el uso de este disolvente. Recientemente se ha publicado que las mezclas de disolventes orgánicos y líquidos iónicos compuestos por el anión TFSI dan lugar a la fabricación de supercondensadores más seguros¹⁵¹, al reducirse la inflamabilidad del electrolito. En concreto se ha demostrado que, al mezclarse un líquido iónico basado en el anión TFSI con ACN se consigue un electrolito menos inflamable que al mezclarse con γ -butirolactona (con mayor punto de ebullición que el ACN). La razón se debe a que el ACN es capaz de formar moléculas solvatadas con el líquido iónico, a diferencia de la γ -butirolactona, cuyo tamaño hace que difícilmente se produzcan interacciones con el líquido iónico.

En este capítulo se investiga la utilización de mezclas de líquido iónico PYR₁₄TFSI y acetonitrilo como electrolito en supercondensadores. El objetivo es aumentar la potencia con respecto a los supercondensadores basados en líquido iónico puro sin necesidad de aumentar la temperatura de operación. Además, en este capítulo se hace especial hincapié en la estrategia del balance de masa (descrita en el Capítulo 4.3 para electrolitos neutros) con el objetivo de minimizar la reducción en el voltaje máximo de operación con respecto a los líquidos iónicos puros. El comportamiento electroquímico tanto de supercondensadores simétricos como asimétricos fabricados con carbón YECA se discute en términos de capacitancia

específica, energía real, potencia media y estabilidad frente al número de ciclos, demostrando el efecto beneficioso del balance de masa.

Aunque existen trabajos dedicados al estudio de supercondensadores basados en mezclas de disolventes orgánicos con líquidos iónicos, el efecto del balance de masa en el comportamiento electroquímico de supercondensadores con electrolitos tipo mezcla no ha sido estudiado en profundidad en la bibliografía.

4.5.2 Uso del electrolito ACN/PYR₁₄TFSI en SCs simétricos

Con el objetivo fundamental de mejorar la potencia de los supercondensadores (SCs) sin necesidad de aumentar su temperatura se construyeron supercondensadores simétricos basados en ACN/PYR₁₄TFSI en proporción 1/1 wt% pues con esta proporción se alcanza el máximo de conductividad^{103,164}. La proporción 1/1 wt% se corresponde con una concentración de 1.85 M PYR₁₄TFSI en ACN que alcanza una conductividad de 45 mS cm⁻¹¹⁶⁴, muy cercana a los 60 mS cm⁻¹ del Et₄NBF₄ 1 M en acetonitrilo¹⁰³, y significativamente mayor que la del PYR₁₄TFSI puro¹⁰⁶ (2.6 mS cm⁻¹ y 6 mS cm⁻¹ a 25°C y 60°C, respectivamente). Para la fabricación de electrodos se utilizó el carbón activado YECA sobre malla de acero inoxidable de 100 µm y se ensamblaron supercondensadores simétricos que fueron caracterizados mediante espectroscopía de impedancias y carga-descarga galvanostática. Los electrodos están compuestos por el material activo (80%), negro de carbono para aumentar la conductividad eléctrica (10%) y PTFE como aglomerante (10%).

- **Espectroscopía de impedancias**

La Figura 4.42 muestra el diagrama de Nyquist para un supercondensador simétrico fabricado con el carbón YECA y la mezcla ACN/PYR₁₄TFSI como electrolito. A efectos comparativos también se muestra el diagrama de Nyquist de un supercondensador simétrico basado en YECA utilizando PYR₁₄TFSI puro, que se caracterizó a 25° y 60° C, así como un SCs simétrico basado en electrolito orgánico convencional (TBAPF₆⁻ 0.5 M en ACN).

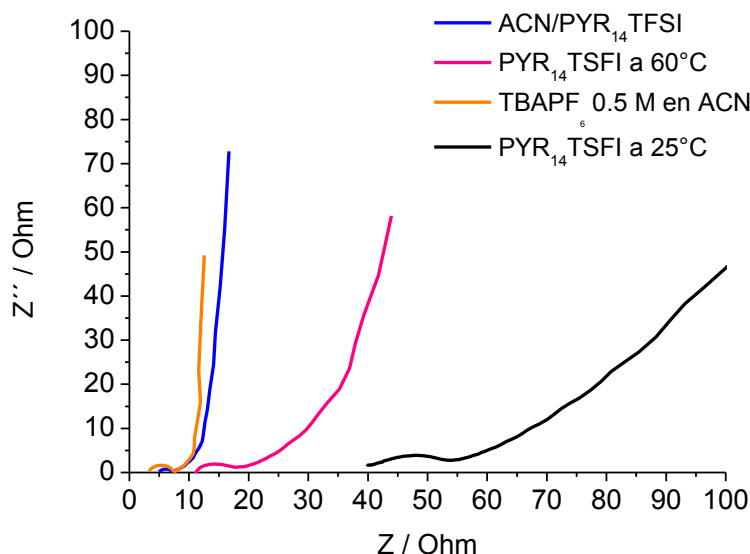


Figura 4.42. Diagramas de Nyquist de supercondensadores simétricos del carbón YECA en ACN/PYR₁₄TFSI (1/1 wt%), TBAPF₆ 0.5 M en ACN y PYR₁₄TFSI puro a 25° y a 60°C.

Se observa que el supercondensador que utiliza PYR₁₄TFSI puro presenta la mayor ESR, especialmente a temperatura ambiente (unos 50 $\Omega \text{ cm}^2$). Como se mostró en el capítulo anterior, al elevar la temperatura a 60°C la ESR disminuye significativamente (17 $\Omega \text{ cm}^2$). No obstante, incluso a 60°C el valor de la ESR es muy superior al del supercondensador que utiliza electrolito convencional que presenta la menor ESR (5.7 $\Omega \text{ cm}^2$). En el caso del supercondensador basado en la mezcla ACN/PYR₁₄TFSI el valor de ESR es de 6 $\Omega \text{ cm}^2$ que se asemeja mucho al valor obtenido por el supercondensador con electrolito convencional. Merece la pena mencionar que los valores de ESR de los distintos supercondensadores están íntimamente relacionados con la conductividad iónica de los electrolitos. Por ello, el electrolito orgánico, que presenta la conductividad más alta, presenta la ESR más baja mientras que el líquido iónico presenta la ESR más alta debido a su baja conductividad⁶³. El electrolito mezcla ACN/PYR₁₄TFSI muestra una ESR muy cercana al electrolito orgánico debido a que estos electrolitos tienen una conductividad iónica muy parecida (45 mS cm^{-1} vs. 60 mS cm^{-1}). Por esta razón, los supercondensadores basados en ACN/PYR₁₄TFSI muestran una reducción drástica de la ESR con respecto a los supercondensadores basados en PYR₁₄TFSI. En

concreto, esta reducción es de más de la mitad que la de los supercondensadores basados $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ en condiciones favorables de temperatura.

Los diagramas de Nyquist también muestran cómo la presencia de efectos difusivos es más importante en el caso del supercondensador que opera en líquido iónico puro (especialmente a temperatura ambiente), mostrando una inclinación de la curva de impedancia de aproximadamente 45°C a frecuencias intermedias. Sin embargo, los supercondensadores que utilizan $\text{ACN}/\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ y $\text{TBAPF}_6/\text{ACN}$ como electrolitos muestran cómo la parte imaginaria de la impedancia aumenta rápidamente, señalando el comportamiento capacitivo del dispositivo. No obstante, se puede observar como la presencia de efectos difusivos es ligeramente más significativa en el supercondensador que opera con $\text{ACN}/\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ mostrando una mayor inclinación en la curva de impedancia a diferencia del supercondensador que utiliza $\text{TBAPF}_6/\text{ACN}$, donde la parte imaginaria de la impedancia aumenta más rápidamente. Estas diferencias podrían deberse a la menor conductividad de $\text{ACN}/\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, por lo que los efectos difusivos son más importantes.

- **Carga-descarga (CD) galvanostática**

Para corroborar los valores de ESR obtenidos y evaluar el comportamiento electroquímico en términos de energía real y capacitancia específica de los supercondensadores basados en $\text{ACN}/\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, se construyeron supercondensadores simétricos con carbón YECA y se estudió el comportamiento electroquímico mediante experimentos de carga-descarga galvanostática. La Figura 4.43 muestra el perfil de carga-descarga de 0 a 3.5 V a una $I = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ obtenido para el supercondensador simétrico con electrolito de $\text{ACN}/\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ y también con electrolito de $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ puro a 60°C a efectos comparativos. La mayor diferencia entre los dos perfiles radica en la magnitud de la caída óhmica observada al cambiar el sentido de la corriente que es directamente proporcional al valor de ESR. Se obtuvieron valores de ESR de $7.5 \Omega \text{ cm}^2$ y $20 \Omega \text{ cm}^2$ para los supercondensadores basados en $\text{ACN}/\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ y en $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ a 60°C respectivamente, los cuales son comparables a los obtenidos por espectroscopía de impedancias. Asimismo, el área bajo la curva de descarga, que es directamente proporcional a la E_{real} , es mayor para el supercondensador que opera en $\text{ACN}/\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, obteniéndose un valor de E_{real} de 34 Wh kg^{-1} frente a 25 Wh kg^{-1} obtenidos en $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ a 60°C . En cuanto a los valores de capacitancia específica

(C_{ma}) calculados a partir de la pendiente en la descarga (Ecuación 3.14 y 3.15) se obtienen valores similares de 124 F g^{-1} para el supercondensador que opera con ACN/PYR₁₄TFSI y de 130 F g^{-1} para el supercondensador que utiliza PYR₁₄TFSI 60°C como electrolito.

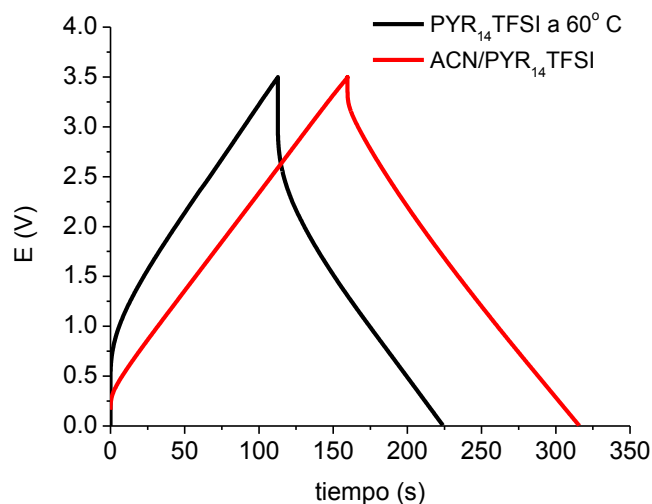


Figura 4.43. Perfiles de carga-descarga para supercondensadores de YECA en PYR₁₄TFSI a 60°C y en ACN/ PYR₁₄TFSI. $I = 10 \text{ mA cm}^{-2}$; $V_{max} = 3.5 \text{ V}$.

• Ciclabilidad

De acuerdo con estos resultados pudiera parecer que las mezclas de ACN/ PYR₁₄TFSI mejoran notablemente el comportamiento del electrolito basado en PYR₁₄TFSI puro. Esto es cierto tanto en términos de ESR, que se reduce considerablemente, como de E_{real} que aumenta de forma significativa. No obstante, tal y como se menciona en la introducción, el hándicap de los electrolitos que contienen disolventes orgánicos es que la ventana de estabilidad electroquímica de los mismos se reduce con respecto al líquido iónico puro. Esto significa que el voltaje máximo de trabajo que va a soportar un supercondensador sin degradarse será menor cuando el líquido iónico se mezcla con un disolvente orgánico. Para el líquido iónico puro PYR₁₄TFSI, el voltaje de operación para supercondensadores simétricos se sitúa en torno a $3.5 \text{ V}^{35,150}$. Para conocer de manera rápida y sencilla si el supercondensador simétrico basado en ACN/PYR₁₄TFSI era capaz de resistir un voltaje tan alto como 3.5 V, se efectuaron en primer lugar 500 ciclos de carga-descarga a un voltaje un poco más conservador de 3 V y seguidamente otros 500

ciclos a 3.5 V. La Figura 4.44 muestra la variación de la C_{ma} (a) y la E_{real} (b) tras los 1000 ciclos efectuados (500 ciclos a 3 V y 500 ciclos a 3.5 V) a 10 mA cm^{-2} .

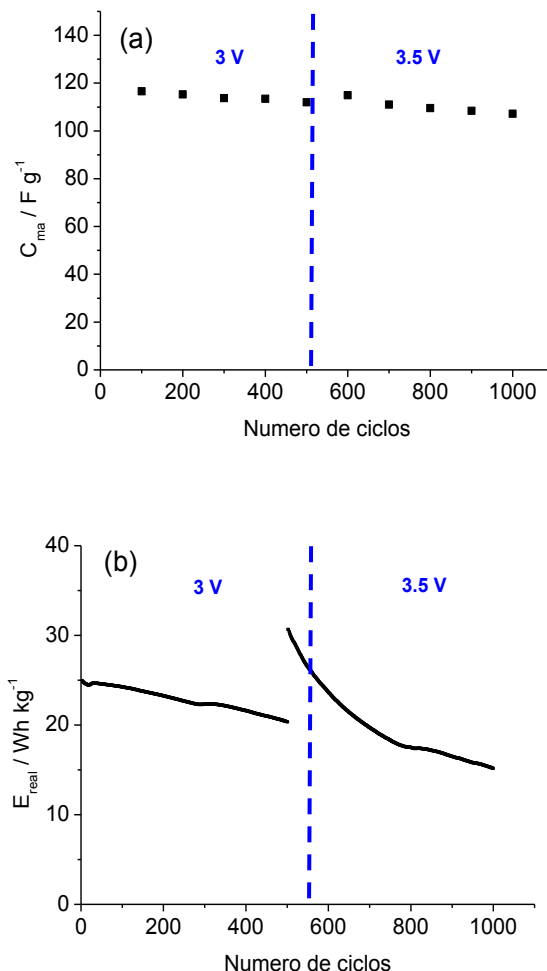


Figura 4.44. C_{ma} (a) y E_{real} (b) frente al número ciclos para supercondensadores simétricos de YECA en ACN/PYR₁₄TFSI. $I_d = 10 \text{ mA cm}^{-2}$.

Aunque los estudios de ciclabilidad se realizan normalmente efectuando un mayor número de ciclos (unos 10000 ciclos), el deterioro observado a lo largo de los 1000 ciclos fue suficiente para determinar que no es posible operar con un supercondensador simétrico utilizando ACN/PYR₁₄TFSI como electrolito a 3.5 V sin perder propiedades de manera drástica. Mientras la C_{ma} apenas varía con el número de ciclos ya sea a 3 o a 3.5 V (110-120 F g^{-1}), la E_{real} sufre una leve caída a 3 V que se convierte en una disminución exponencial a 3.5 V. Como cabía esperar, los valores de energía aumentan significativamente cuando se aumenta el voltaje de operación de 3 V a 3.5 V (pues aumenta el área bajo la curva de descarga) pasando de los 25 Wh kg^{-1} a los 30 Wh kg^{-1}

respectivamente. A 3 V la energía cae desde los 25 Wh kg⁻¹ a los 20 Wh kg⁻¹ tras 500 ciclos mientras que a 3.5 V la E_{real} cae de manera más drástica desde 30 Wh kg⁻¹ 15 Wh kg⁻¹ tras el mismo número de ciclos.

El deterioro del supercondensador simétrico a 3.5 V es también visible en el perfil de carga-descarga tras 500 ciclos a este voltaje de operación. La Figura 4.45 muestra los perfiles de carga descarga para un supercondensador simétrico basado en ACN/PYR₁₄TFSI tras 10 y 500 ciclos a 3.5 V. Aunque no se observa degradación tras 10 ciclos pues se observa un perfil lineal, el deterioro del supercondensador tras 500 ciclos es claro. En este caso se observa la completa distorsión de la curva con el correspondiente aumento en la caída óhmica del sistema, lo cual guarda relación con la drástica reducción de los valores de energía.

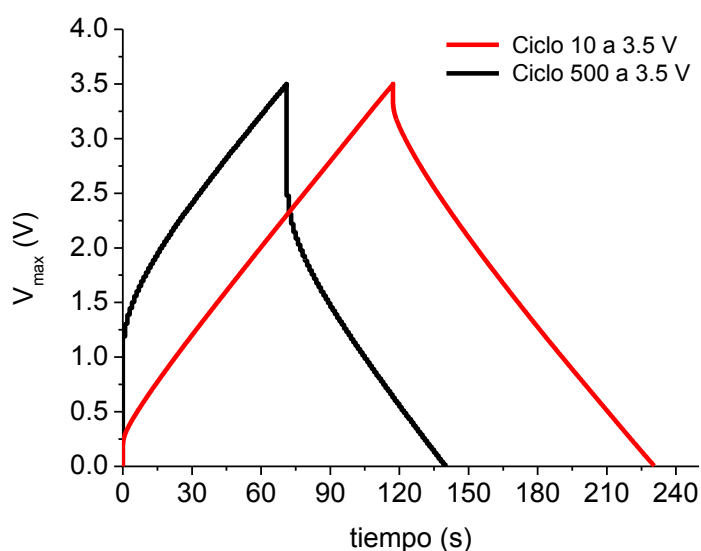


Figura 4.45. Perfiles de carga-descarga a 10 mA cm⁻² para un SC simétrico basado en ACN/PYR₁₄TFSI tras 10 ciclos a 3.5 V (curva roja) y tras 500 ciclos a 3.5 V (curva negra).

Los ensayos de ciclabilidad descritos permiten concluir que un supercondensador simétrico que utilice una mezcla de ACN/PYR₁₄TFSI no puede ser ciclado hasta un voltaje de operación tan alto como 3.5 V sin perder prestaciones.

En los sucesivos apartados de este capítulo se investiga cuál es el voltaje de operación máximo permitido para un electrolito basado en una mezcla ACN/PYR₁₄TFSI. Para ello, se estudiará la ventana de estabilidad del carbón YECA en este electrolito. Con el objetivo de poder utilizar un voltaje máximo de operación

cercano a los valores indicados por la ventana de estabilidad electroquímica, se aplicará la estrategia del balance de masas que se describió en el Capítulo 4.3. Con los resultados obtenidos, se construirán supercondensadores simétricos y asimétricos y se estudiará el efecto del balance de masa en la ciclabilidad a distintos voltajes de operación. En particular, se evaluará la evolución de los parámetros electroquímicos C_{ma} , ESR, E_{real} y P_{media} con el número de ciclos para ambos supercondensadores.

4.5.3 Estrategia del balance de masa

4.5.3.1 Estudio de la ventana de potencial y cálculo del balance de masa teórico

Se estudió la ventana de estabilidad electroquímica para el carbón YECA en ACN/PYR₁₄TFSI por medio de voltametría cíclica en una configuración estándar de 3 electrodos utilizando un hilo de plata (Ag) como referencia. Antes de efectuar la voltametría cíclica se midió el potencial a circuito abierto (OCV) hasta que se obtuvo un valor estable de 0.346 V vs. Ag.

La Figura 4.46 muestra la voltametría cíclica del electrodo de carbón YECA en ACN/PYR₁₄TFSI a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. Se fueron aumentando los límites positivo y negativo gradualmente a lo largo del experimento. Se puede observar que a medida que se aumentan estos límites, la forma inicial que es prácticamente rectangular empieza a distorsionarse. Aunque resulta difícil establecer los límites de potencial de manera categórica, se decidió establecer -2 V y 1.5 V como límites de potencial puesto que en este rango la eficiencia coulombica fue mayor del 95%. Por encima de estos límites de potencial, la corriente aumenta rápidamente indicando la presencia de reacciones faradaicas debidas a la degradación del electrolito. A la vista de los límites de estabilidad obtenidos para el carbón YECA en este electrolito se podría pensar que el potencial máximo de operación debería estar cercano a 3.5 V. No obstante, ya se demostró en el apartado anterior que un supercondensador simétrico operando a 3.5 V sufre degradación en unos pocos cientos de ciclos. Por lo tanto, se pone de manifiesto la necesidad de hacer uso de la estrategia del balance de masa para diseñar supercondensadores asimétricos capaces de operar a voltajes cercanos a ese valor.

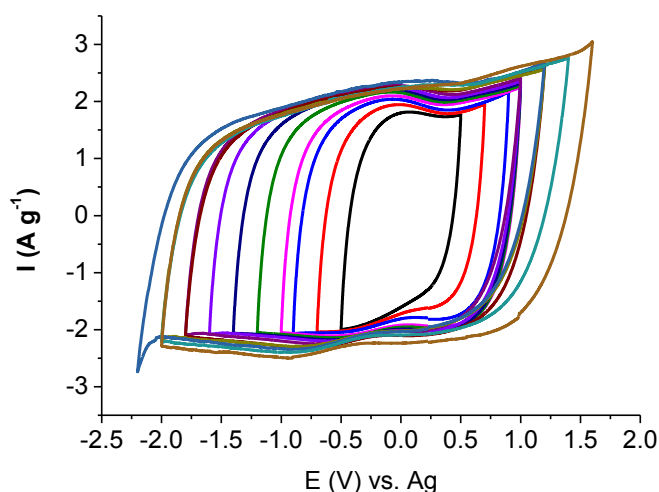


Figura 4.46. Voltametría cíclica del carbón YECA en ACN/PYR₁₄TFSI a 20 mV s⁻¹.

A partir de los ensayos de voltametría cíclica y haciendo uso de la ecuación para el balance de masa ($m^+/m^- = C^- \Delta E^- / C^+ \Delta E^+$) se calculó el balance de masa teórico. El electrodo de carbón YECA muestra un comportamiento capacitivo con un valor de capacitancia específica de 100 F g⁻¹ calculada a partir de la integral de la curva de CV entre -2 V y 1.5 V. Además, debido a la forma quasi-rectangular y simétrica de la voltametría cíclica con respecto al OCV, con valores comparables de corrientes positivas y negativas, se puede asumir que la capacitancia específica del YECA es parecida hacia potenciales positivos y negativos en este electrolito ($C_{ma} \approx C^+ \approx C^-$). Por lo tanto, la ecuación del balance de masa se simplifica a: $m^+/m^- = \Delta E^- / \Delta E^+$. Teniendo en cuenta el circuito abierto y los límites de potencial establecidos por voltametría cíclica, $\Delta E^- = 2.35$ y $\Delta E^+ = 1.15$, y por tanto $m^+/m^- = 2.0$.

Esto significa que solamente si se construye un supercondensador en el que el electrodo positivo tenga el doble de masa activa que el electrodo negativo se podrá operar a valores cercanos a 3.5 V sin que se produzca una rápida pérdida de prestaciones.

4.5.3.2 Análisis del voltaje individual de cada electrodo en SCs simétricos y asimétricos

Para validar este balance de masa teórico, se diseñaron supercondensadores en la configuración de dos electrodos más referencia, utilizando un hilo de plata como pseudoreferencia. Esta configuración se llevó a cabo tanto para supercondensadores simétricos como asimétricos. En los supercondensadores simétricos la masa activa de ambos electrodos fue la misma ($m^+/m^- = 1$) mientras que en los supercondensadores asimétricos la masa del electrodo positivo fue la calculada de manera teórica ($m^+/m^- = 2.0$). La Figura 4.47a y la Figura 4.47b muestran los perfiles de carga-descarga a 10 mA cm^{-2} desde 0 hasta diferentes voltajes de corte (2.5, 3.0, 3.2 y 3.5 V) para los supercondensadores simétrico y asimétrico respectivamente. La curva negra representa el voltaje total del supercondensador mientras que, el hecho de incorporar el hilo de plata nos permite también monitorizar la evolución de los voltajes individuales (en azul el electrodo positivo y en rojo el electrodo negativo).

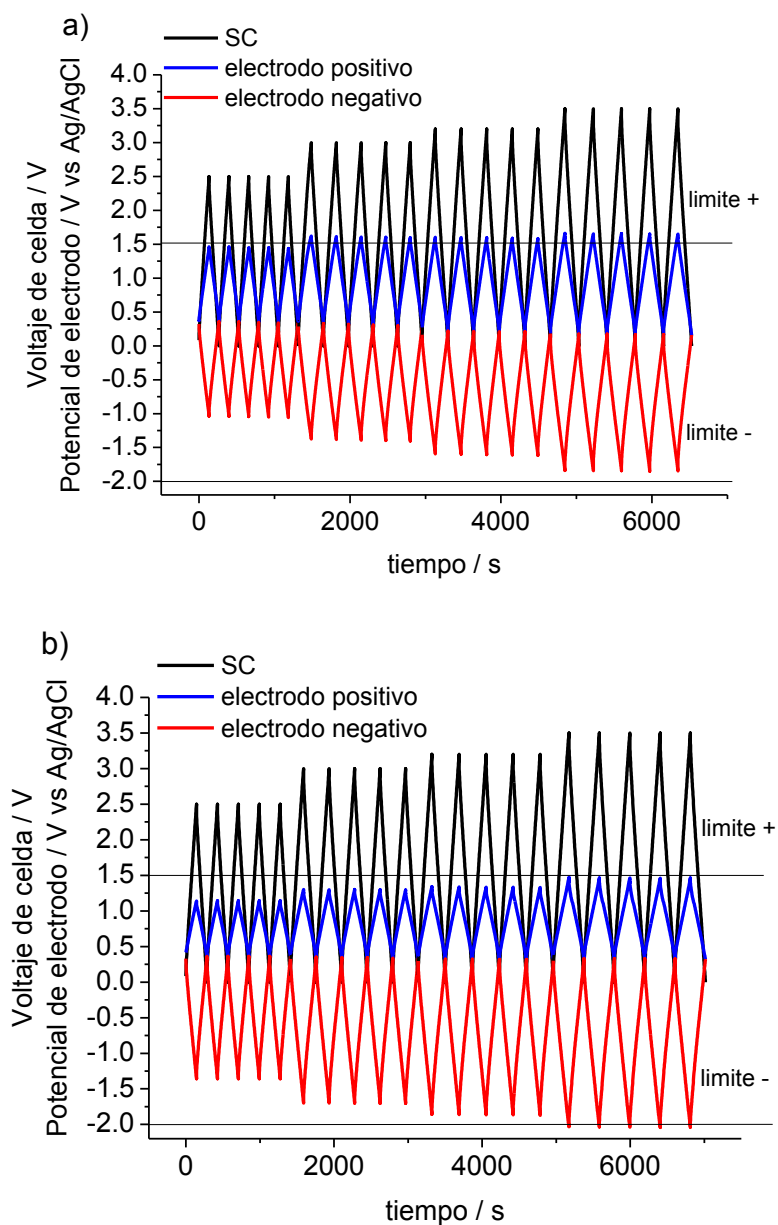


Figura 4.47. Curvas galvanostáticas de carga-descarga ($I = 10 \text{ mA cm}^{-2}$) de SCs de carbón YECA en ACN/ $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ incluyendo los perfiles individuales de cada electrodo. a) Sistema simétrico ($m^+/m^- = 1$); b) Sistema asimétrico ($m^+/m^- = 2.0$).

Las líneas horizontales representan los límites de potencial determinados por voltametría cíclica (-2 V y 1.5 V). Tanto en el supercondensador simétrico como en el asimétrico los perfiles de carga-descarga presentan las formas triangulares típicas de un condensador de doble capa indicando la ausencia de reacciones faradaicas significativas en los rangos de voltaje considerados. Prestando atención a los voltajes individuales de los electrodos del sistema simétrico en la Figura 4.47a, se puede

observar que el electrodo positivo está mucho más cerca de su límite de voltaje correspondiente que el negativo. Cuando el supercondensador es ciclado hasta 2.5 V, se aprecia cómo el electrodo positivo se aproxima a su límite mientras que el electrodo negativo está aún lejos de su límite. A 3.5 V el electrodo positivo excede claramente su límite mientras que el electrodo negativo se mantiene dentro del límite. Por tanto, la ventana de potencial total del ACN/PYR₁₄TFSI no puede ser aprovechada a un voltaje de 3.5 V con supercondensadores simétricos, pues el electrodo positivo estaría operando fuera del rango de estabilidad del electrolito, tal y como ocurría en medio neutro (Capítulo 4.3).

La Figura 4.47b muestra cómo en un supercondensador asimétrico, con electrodos balanceados, es posible mantener los perfiles de carga tanto del electrodo positivo como negativo dentro de sus límites de estabilidad incluso a 3.5 V. Con estos resultados, se espera que los supercondensadores asimétricos presenten un mejor comportamiento electroquímico a altos voltajes que los supercondensadores simétricos. Para corroborar esta hipótesis, se construyeron SCs simétricos y asimétricos en celdas Swagelok de dos electrodos y se llevaron a cabo estudios de ciclabilidad.

4.5.3.3 Estudio de ciclabilidad en SCs simétricos y asimétricos

Cada supercondensador (simétrico y asimétrico) se sometió a 10000 ciclos de carga-descarga a 10 mA cm⁻² desde 0 V hasta distintos voltajes máximos. Los voltajes máximos seleccionados fueron: 2.7 V, 3.0 V, 3.2 V y 3.5 V. Se utilizaron las Ecuaciones 3.14-3.19 para calcular la capacitancia específica (C_{ma}), la resistencia en serie equivalente (ESR), la energía real específica (E_{real}) y la potencia media (P_{media}) para cada supercondensador.

La Figura 4.48a recoge la evolución de todos estos parámetros con el número de ciclos para los SCs simétricos y asimétricos que fueron cargados desde 0 V hasta un V_{max} de 2.7 V. La Figura 4.48b muestra los perfiles de carga-descarga para ambos supercondensadores tras el ensayo de ciclabilidad llevado a cabo durante 10000 ciclos.

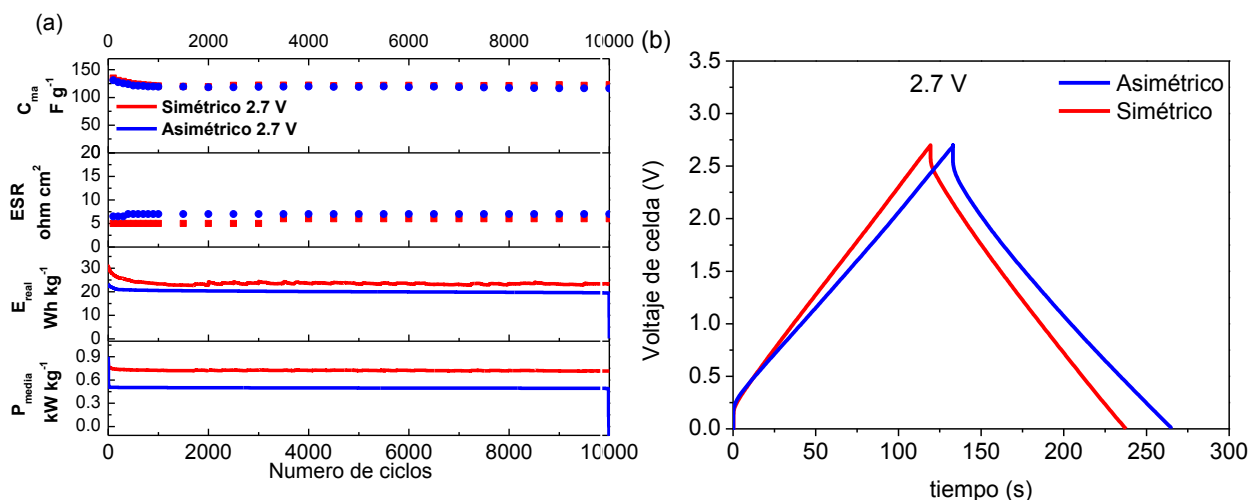


Figura 4.48. a) C_{ma} , ESR, E_{real} y P_{media} de SC simétrico y asimétrico obtenidos a partir de los experimentos de CD a 10 mA cm^{-2} y 2.7 V. b) Perfiles de CD para SC simétrico y asimétrico tras 10000 ciclos a 10 mA cm^{-2} y 2.7 V.

En la Figura 4.48a se observa que después de un pequeño período de estabilización, los valores de C_{ma} son constantes y muestran un valor de aproximadamente 120 F g^{-1} para ambos supercondensadores. Del mismo modo, se obtienen valores similares de ESR para los dos sistemas en el rango de $5\text{-}7 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$. En cuanto a los valores de E_{real} y P_{media} se obtienen valores parecidos y constantes con el número de ciclos para ambos supercondensadores. Además, ambos sistemas presentan un comportamiento estable tras 10000 ciclos y los perfiles de carga-descarga (Figura 4.48b) son lineales y muy similares para ambos supercondensadores. Esto guarda relación con la Figura 4.47a y Figura 4.47b donde se observaba que los dos electrodos tanto de un supercondensador simétrico como de uno asimétrico, operan dentro de sus límites de estabilidad a 2.7 V. Por tanto, no se espera que la degradación del electrolito tenga lugar. En resumen, ambos supercondensadores muestran un buen comportamiento electroquímico con el número de ciclos cuando el voltaje de operación es de 2.7 V y no se observa una mejora en dicho comportamiento cuando se emplea el sistema asimétrico.

La Figura 4.49a muestra la evolución de los distintos parámetros electroquímicos con el número de ciclos para los dos SCs cuando son cargados y descargados desde 0 V hasta 3 V. Aunque los valores de capacitancia son constantes para ambos sistemas,

118 F g⁻¹ para el SC simétrico y 129 F g⁻¹ para el asimétrico, las diferencias en el resto de parámetros son claras. Mientras que el SC asimétrico presenta un valor de ESR menor de 10 Ω cm² y estable con el número de ciclos, la ESR del SC simétrico aumenta progresivamente a partir del ciclo 2000 pasando de 10 Ω cm² a 40 Ω cm². El drástico aumento en la ESR en el sistema simétrico explica la pérdida del 80 % de E_{real}, que pasa de 35 Wh kg⁻¹, hasta menos de 10 Wh kg⁻¹, y del 42 % en P_{media}, que pasa de 0.95 kW kg⁻¹ a 0.4 kW kg⁻¹ (ver Figura 4.49a). Por otro lado, el sistema asimétrico es capaz de soportar este voltaje de operación manteniendo estables los parámetros electroquímicos cuando el voltaje de operación es 3.0 V. En estas condiciones se obtienen valores constantes de C_{ma}, E_{real} y P_{media} de 135 F g⁻¹, 22 Wh kg⁻¹ y 0.60 kW kg⁻¹, respectivamente.

La Figura 4.49b muestra los perfiles de carga-descarga de ambos sistemas después de haber sido cargados y descargados 10000 ciclos hasta 3.0 V. Las diferencias son claras entre el sistema simétrico y el asimétrico. En particular, el perfil del SC simétrico muestra una caída óhmica muy elevada dando lugar al aumento mencionado de la ESR. En cambio, el perfil del SC asimétrico tras 10000 ciclos es muy similar al mostrado durante los primeros ciclos presentando un valor bajo de ESR, lo cual se corresponde con un sistema que opera correctamente.

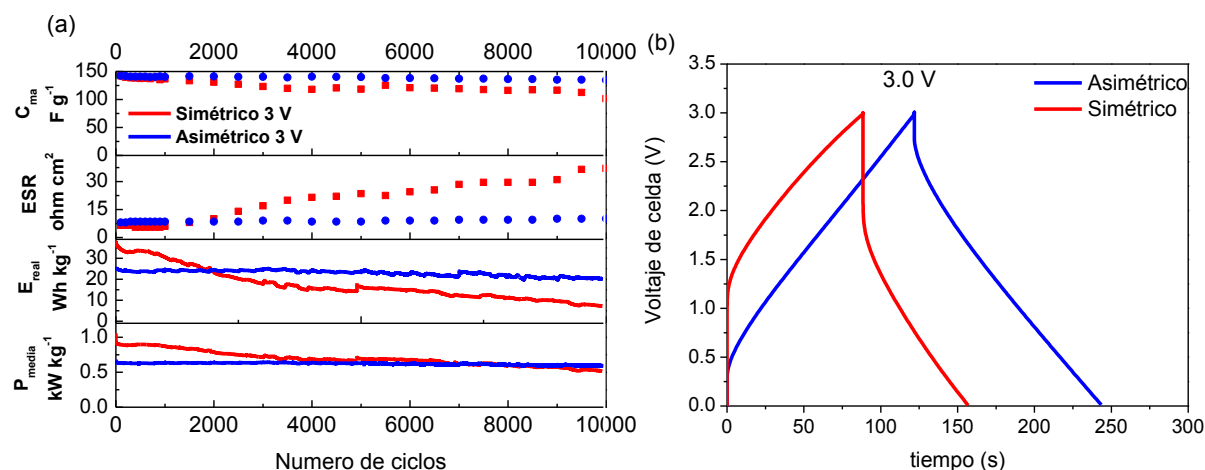


Figura 4.49. a) C_{ma} , ESR, E_{real} y P_{media} de SC simétrico y asimétrico obtenidos a partir de los experimentos de CD a 10 mA cm⁻² y 3.0 V. b) Perfiles de CD para SC simétrico y asimétrico tras 10000 ciclos a 10 mA cm⁻² y 3.0 V.

De acuerdo con la Figura 4.47a, cuando se aumenta el voltaje de operación en un sistema simétrico hasta 3 V, el electrodo positivo se aproxima a su límite de estabilidad, mientras que el caso del SC asimétrico el potencial del electrodo positivo no sobrepasaba dicho límite. Por tanto, las bajas prestaciones del SC simétrico a 3.0 V parecen ser debidas a la degradación del electrolito en contacto con el electrodo positivo, como previamente se ha publicado para el caso de electrolitos convencionales basados en acetonitrilo¹⁴⁵. Los productos de degradación del electrolito, podrían depositarse en la superficie del electrodo, dando lugar a un aumento en la ESR y como consecuencia una disminución en la conductividad eléctrica del electrodo.

La Figura 4.50a muestra la evolución de los distintos parámetros electroquímicos de los supercondensadores simétrico y asimétrico con el número de ciclos cuando el voltaje de operación es de 3.2 V. La disminución de los parámetros electroquímicos para el sistema simétrico es más pronunciada a este voltaje de operación más alto. Se observa un aumento drástico en la ESR para el SC simétrico con valores que van desde $10 \Omega \text{ cm}^2$ hasta $50 \Omega \text{ cm}^2$ tras sólo 2000 ciclos. Este aumento en la ESR es debido a la degradación del electrolito del sistema simétrico, el cual está operando fuera de su límite positivo de estabilidad (Figura 4.47a). Este rápido incremento de la ESR guarda relación con la disminución de la E_{real} , perdiendo más de un 80% del valor inicial en los primeros 2000 ciclos. Se observa una tendencia similar para P_{media} . Por el contrario, el SC asimétrico es capaz de aguantar 10000 ciclos sin que disminuyan los parámetros electroquímicos, presentando valores de C_{ma} , E_{real} y P_{media} de 128 F g^{-1} , 26 Wh kg^{-1} y 0.66 kW kg^{-1} respectivamente tras 10000 ciclos.

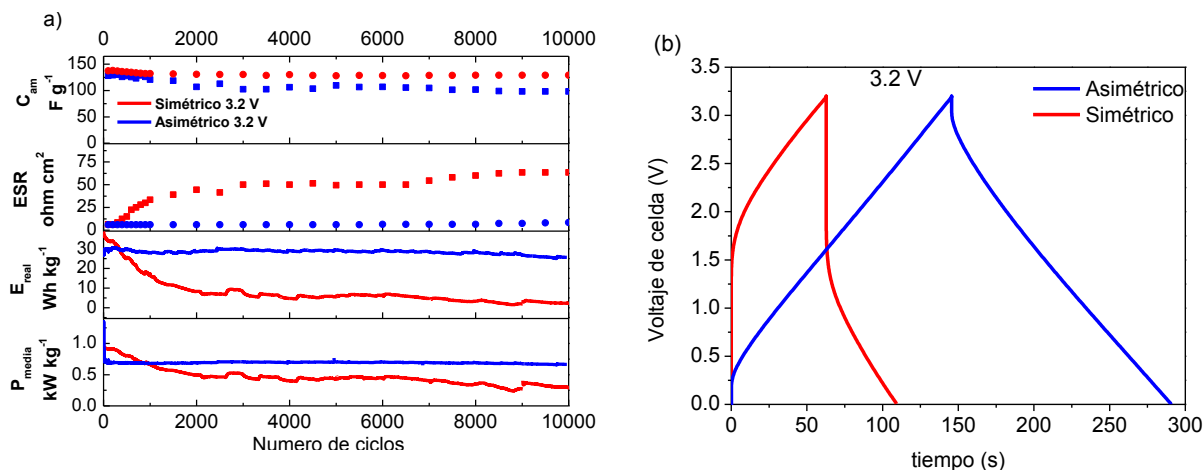


Figura 4.50. a) C_{m} , ESR, E_{real} y P_{media} de SC simétrico y asimétrico obtenidos a partir de los experimentos de CD a 10 mA cm^{-2} y 3.2 V. b) Perfiles de CD para SC simétrico y asimétrico tras 10000 ciclos a 10 mA cm^{-2} y 3.2 V.

Tal y como se mencionaba en la apartado 4.5.3.2, en un supercondensador asimétrico con electrodos balanceados, los voltajes individuales de los electrodos positivo y negativo están dentro de sus límites de estabilidad correspondientes a 3.2 V (Figura 4.47a) por lo que no es probable la degradación del electrolito. Como podemos observar en la Figura 4.50b las diferencias en los perfiles de carga-descarga tras el ensayo de ciclabilidad son muy significativas. Mientras el SC asimétrico muestra un perfil lineal con una caída óhmica pequeña, el SC simétrico presenta un perfil distorsionado con una caída óhmica mucho mayor, lo cual se traduce en valores elevados de ESR. Asimismo, el área bajo la curva de descarga, que es directamente proporcional a la E_{real} , es mucho menor para el caso del sistema simétrico que para el asimétrico, en concordancia con los valores de energía obtenidos en la Figura 4.50a. Por tanto, la utilización de un supercondensador asimétrico ofrece la posibilidad de operar a 3.2 V de forma segura, obteniéndose valores de energía estables que alcanzan los 30 Wh kg^{-1} tras 10000 ciclos de carga-descarga.

Por último, la Figura 4.51a muestra los parámetros electroquímicos para los SCs simétricos y asimétricos cuando el voltaje de operación es de 3.5 V. En este caso, sólo se efectuaron 2500 ciclos de carga-descarga pues ninguno de los dos sistemas fue capaz de operar a este potencial sin sufrir degradación. Aunque tanto los valores de energía como de potencia son muy altos durante los primeros ciclos, disminuyen drásticamente

tras pocos ciclos, aunque esta disminución es mucho más acusada para el sistema simétrico. La razón se debe a la ESR, que aumenta rápidamente para ambos sistemas, bien es cierto que para el sistema simétrico se alcanza un valor que es el doble que el sistema asimétrico: $60 \Omega \text{ cm}^2$ y $30 \Omega \text{ cm}^2$ para SCs simétrico y asimétrico respectivamente.

Del mismo modo, la Figura 4.51b muestra los perfiles de carga-descarga para ambos sistemas tras 2500 ciclos. Aunque la caída óhmica es mayor para el sistema simétrico, también en el SC asimétrico se observa un perfil distorsionado con una caída óhmica bastante más pronunciada que en los ensayos a menores voltajes. Esto indica que un voltaje de 3.5 V es demasiado alto y la degradación del electrolito está presente incluso utilizando electrodos balanceados. Tal y como se mostraba en la Figura 4.47b, cuando se elevaba el V_{max} a 3.5 V, los potenciales de los electrodos positivo y negativo del sistema asimétrico se aproximaban a sus límites correspondientes, sugiriendo en este caso la posible degradación del electrolito. De hecho, los ensayos de ciclabilidad demuestran que 3.5 V es un voltaje demasiado alto para ambos sistemas y la degradación del electrolito no se puede evitar utilizando la estrategia del balance de masa.

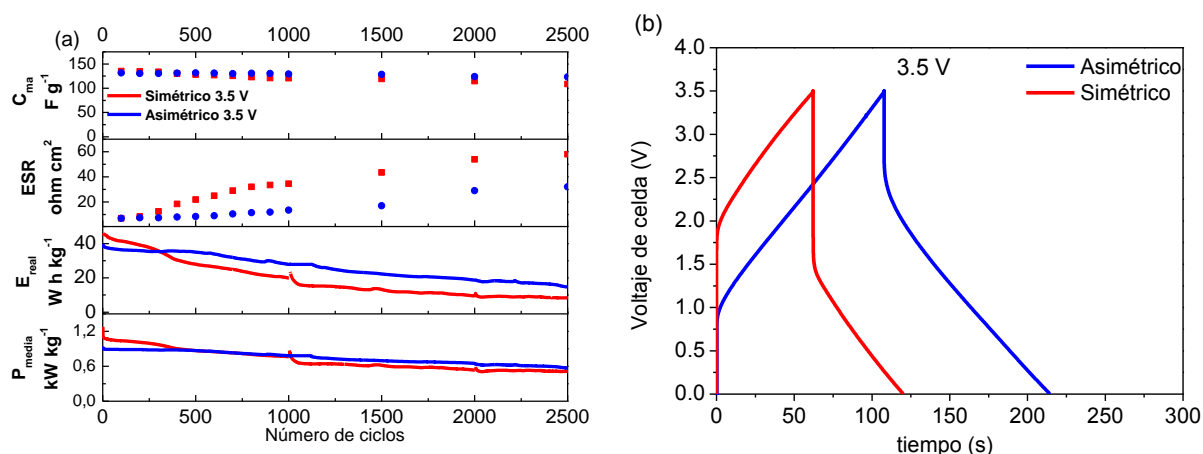


Figura 4.51. a) C_{ma} , ESR, E_{real} y P_{media} de SC simétrico y asimétrico obtenidos a partir de los experimentos de CD a 10 mA cm^{-2} y 3.5 V. b) Perfiles de CD para SC simétrico y asimétrico tras 10000 ciclos a 10 mA cm^{-2} y 3.5 V.

Considerando los resultados anteriores, se puede concluir que un SC simétrico que utilice ACN/PYR₁₄TFSI como electrolito puede ser ciclado galvanostáticamente

desde 0 V a 2.7 V durante más de 10000 ciclos. Sin embargo si este voltaje de operación se aumenta, las prestaciones del supercondensador disminuyen rápidamente con el número de ciclos, pues tiene lugar la degradación del electrolito. En cambio, si se emplea la estrategia del balance de masa para el diseño de un sistema asimétrico, el voltaje de operación puede elevarse hasta 3.2 V sin una disminución significativa de los parámetros electroquímicos tras un número de ciclos de carga-descarga prolongado. Esto significa que la utilización de electrodos balanceados en un supercondensador con ACN/PYR₁₄TFSI nos permite aumentar el voltaje de operación 0.5 V, con el aumento de energía específica y potencia media que esto significa. En el siguiente apartado se analizan los valores de energía y potencia obtenidos de los sistemas simétrico y asimétrico en un diagrama de Ragone. Además, estos resultados se comparan con los obtenidos para un supercondensador simétrico en líquido iónico puro.

4.5.3.4 Diagrama de Ragone de SCs simétricos y asimétricos

En la Figura 4.52 se comparan los valores de potencia media y energía real de los supercondensadores simétrico y asimétrico basados en ACN/PYR₁₄TFSI utilizando un diagrama de Ragone. En este caso se va a hacer uso del diagrama de Ragone para evaluar el efecto que tiene la estrategia del balance de masa en estos parámetros. Para construir los diagramas de Ragone, los SCs fueron cargados y descargados galvanostáticamente desde 0 V hasta su voltaje máximo correspondiente a diferentes intensidades de corriente. Como se ha demostrado, en el caso del SC simétrico el voltaje máximo de operación es de 2.7 V mientras que para el asimétrico es de 3.2 V. Por lo tanto, esos son los voltajes de operación que van a utilizarse respectivamente. Cada punto del diagrama corresponde a una corriente de descarga (50, 20, 10 y 5 mA cm⁻²). Además, a efectos comparativos, también se ensamblaron y caracterizaron supercondensadores simétricos con el mismo carbón (YECA) pero utilizando PYR₁₄TFSI puro. Con este electrolito el voltaje máximo de operación fue de 3.5 V y el SC se caracterizó a 60°C.

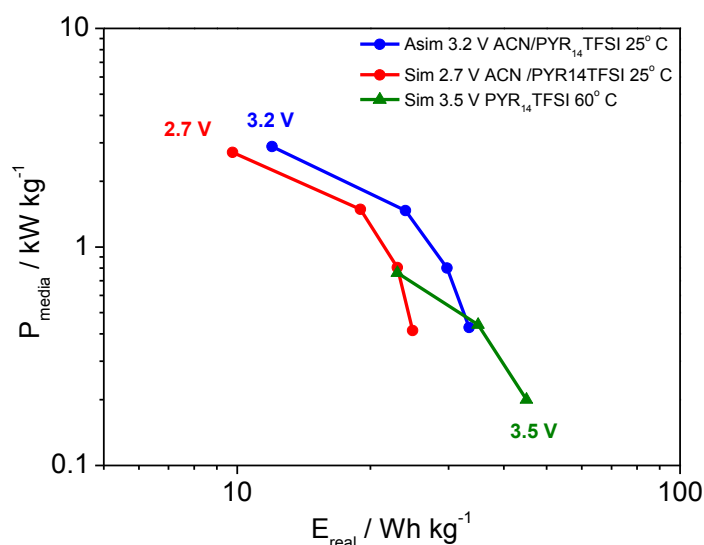


Figura 4.52. Diagrama de Ragone obtenido a partir de experimentos de carga-descarga para SC simétrico y asimétrico basados en ACN/PYR₁₄TFSI a 25°C y PYR₁₄TFSI a 60°C.

Con respecto a los dos supercondensadores basados en ACN/PYR₁₄TFSI, el SC asimétrico que opera a 3.2 V presenta valores de energía considerablemente superiores al SC simétrico a todas las intensidades de corriente. En particular, el SC asimétrico que opera a 3.2 V tiene un valor máximo de energía de 33 Wh kg⁻¹ obtenido a 5 mA cm⁻² mientras que el valor máximo de energía para el SC simétrico es de 25 Wh kg⁻¹ en las mismas condiciones. Esto se corresponde con un aumento máximo de la energía del 34% y se debe al mayor voltaje de operación conseguido para el sistema asimétrico. En términos de potencia específica, ambos sistemas muestran valores parecidos a todas las intensidades de corriente (alcanzando un máximo de 2.8 kW kg⁻¹), que son en cualquier caso considerablemente más altos que los del supercondensador que opera en PYR₁₄TFSI a 60°C. Este hecho guarda relación con los valores de conductividad y ESR respectivos de cada electrolito. El ACN/PYR₁₄TFSI presentaba una conductividad de 45 mS cm⁻¹ y una ESR de 6 Ω cm², mientras que el PYR₁₄TFSI a 60°C mostraba una ESR mucho más alta (17 Ω cm²) como consecuencia de su baja conductividad (6 mS cm⁻¹). Por tanto, es esperable que se obtengan valores superiores de potencia con ACN/PYR₁₄TFSI. En concreto, a 20 mA cm⁻² los supercondensadores que operan ACN/PYR₁₄TFSI presentan un valor de potencia de 1.48 kW kg⁻¹ mientras que el SC basado en

PYR₁₄TFSI a 60°C de 0.76 kW kg⁻¹. En cuanto a los valores de energía específica, comparando el SC asimétrico basado en ACN/PYR₁₄TFSI que trabaja a 3.2 V con el SC SC que opera a 3.5 V en PYR₁₄TFSI a 60°C, se obtienen valores mayores para el caso caso de líquido iónico debido al mayor voltaje de operación. Sin embargo a intensidades de corriente medias (20 mA cm⁻²) se puede observar que se obtienen idénticos valores de energía (24 Wh kg⁻¹). Por tanto, el supercondensador asimétrico que opera en ACN/PYR₁₄TFSI a 3.2 V ofrece valores de energía moderados y potencias muy superiores a las del líquido iónico puro a 60°C, por lo que puede ser considerado como una alternativa interesante a los líquidos iónicos puros.

4.5.4 Conclusiones

Los SCs simétricos basados en carbón YECA y ACN/PYR₁₄TFSI (1/1 wt%) como electrolito, muestran una reducción de la ESR de más de la mitad con respecto a los SCs que trabajan con PYR₁₄TFSI puro a 60°C. Esto sugiere un aumento considerable de la potencia del sistema al incluir un disolvente orgánico en la formulación del electrolito. Sin embargo, los ensayos de carga-descarga a 3.5 V durante numerosos ciclos revelan el deterioro del sistema y sugieren la necesidad de un balance de masa para poder incrementar al máximo el voltaje de operación de estos sistemas.

El cálculo del balance de masa teórico (m^+/m^-) dio como resultado un factor de 2.0 que se utilizó para el montaje de SCs asimétricos. El efecto beneficioso del balance de masa en el comportamiento electroquímico de SCs simétricos y asimétricos ha sido investigado en detalle, evaluándose cómo varían los parámetros electroquímicos con el número de ciclos a diferentes voltajes máximos de operación.

Aunque ambos sistemas muestran un buen comportamiento electroquímico tras 10000 ciclos a 2.7 V, con una E_{real} de 20 Wh kg⁻¹, C_{ma} de 120 F g⁻¹ y ESR de 6 Ω cm², las prestaciones del sistema simétrico se deterioran drásticamente cuando el voltaje de operación se eleva a 3 V. Sin embargo, el comportamiento del supercondensador asimétrico a 3 V resulta apropiado en términos de retención de E_{real} , C_{ma} y ESR, con valores de 22 Wh kg⁻¹, 129 F g⁻¹ y 9 Ω cm², respectivamente.

El sistema asimétrico es capaz de soportar 10000 ciclos de carga-descarga incluso a 3.2 V sin perder prestaciones, con valores de E_{real} de 26 Wh kg⁻¹, C_{ma} de 128 F g⁻¹ y

ESR de $8 \Omega \text{ cm}^2$. No obstante, cuando el voltaje es de 3.5 V, ninguno de los dos supercondensadores es capaz de soportar 10000 de ciclos de carga-descarga.

Se puede afirmar que la estrategia del balance de masas con este electrolito permite un aumento de 0.5 V con respecto al supercondensador simétrico (3.2 V vs. 2.7 V para el SC simétrico). Esto se traduce en un aumento de la energía real específica que llega a ser del 34%.

En vista de los resultados, el uso de un electrolito basado en la mezcla ACN/PYR₁₄TFSI podría resultar una alternativa muy interesante al líquido iónico puro o a electrolitos orgánicos convencionales en términos de energía y potencia. El SCs asimétrico basado en ACN/PYR₁₄TFSI opera a temperatura ambiente y muestra una ESR similar a la obtenida con SCs con electrolitos convencionales basados en acetonitrilo. Además, puede cargarse y descargarse hasta un voltaje de operación cercano al de los electrolitos basados en líquido iónico puro. De hecho, en este capítulo se ha demostrado que un SC asimétrico con electrolito ACN/PYR₁₄TFSI puede operar a un voltaje máximo de operación de 3.2 V, que es ligeramente inferior a los 3.5 V comúnmente utilizados en supercondensadores simétricos que operan con líquido iónico puro PYR₁₄TFSI.

Capítulo 5. Conclusiones generales

Esta tesis doctoral ha profundizado en el conocimiento de supercondensadores de doble capa eléctrica basados en electrodos de carbón en dos aspectos fundamentales. Por un lado, se ha investigado cuál es la influencia de las propiedades fisicoquímicas de los carbones en las prestaciones electroquímicas de los supercondensadores cuando se utilizan diferentes electrolitos. Esto nos ha permitido disponer de las herramientas para seleccionar las parejas carbón-electrolito más adecuadas para la fabricación de supercondensadores que hayan de responder a ciertos requerimientos de energía y potencia específica. Por otro lado, en esta tesis doctoral se han explorado distintas estrategias para aumentar el voltaje de operación de los supercondensadores y con ello, su densidad de energía. A continuación se presentan las conclusiones más relevantes de este trabajo de investigación.

Influencia de las propiedades texturales y superficiales de los carbones activados en el comportamiento electroquímico de supercondensadores

La importancia de las propiedades texturales así como de la química superficial de los carbones Picatif, CDC1, T, Z, CDC2 y Vulcan en el comportamiento electroquímico de los supercondensadores se ha puesto de manifiesto en electrolitos convencionales (H_2SO_4 0.5 M, K_2SO_4 0.5 M y TBAPF_6^- 0.5 M en acetonitrilo). En general, los carbones con mayor área superficial como el Picatif muestran mayores capacitancias en todos los electrolitos, alcanzándose un valor máximo de 128 F g^{-1} en electrolito ácido y valores más moderados de 75 F g^{-1} en electrolitos neutro y orgánico. Carbones con superficies específicas bajas como el carbón Vulcan muestran capacitancias mucho menores en todos los electrolitos, no superando los 19 F g^{-1} en electrolito ácido y 13 F g^{-1} en electrolito neutro y orgánico.

La distribución de tamaño de poro es otro factor de gran importancia a tener en cuenta, en particular cuando se utilizan electrolitos con iones voluminosos. Por ejemplo, el carbón T, con un alto contenido en microporos de pequeño tamaño ($L_0 = 0.7 \text{ nm}$) presenta unas propiedades capacitivas aceptables en medio ácido, alcanzando valores de 95 F g^{-1} mientras que en medio orgánico, la capacitancia no sobrepasa los 25 F g^{-1} . Los valores pequeños de área superficial efectiva o accesible al electrolito orgánico (S_e) que no superaban los $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ permiten explicar las bajas prestaciones de este carbón en este electrolito.

También se ha observado que la disminución de la capacitancia específica con la velocidad de barrido o con la intensidad de descarga está íntimamente relacionada con el grado de microporosidad del carbón. De hecho, esta disminución es más acusada en carbones microporosos como el Picatif, CDC1 o carbón T donde las limitaciones por difusión son más acentuadas. En cambio, para el carbón mesoporoso CDC2, esta disminución es mucho más leve, lo cual indica menores problemas de difusión en este carbón, que presenta un tamaño medio de poro mayor ($L_0 = 2.8$ nm). Estas diferencias entre los tipos de carbón se hacen más evidentes en el electrolito orgánico puesto que éste presenta una menor conductividad y un mayor tamaño de los iones disueltos. En general, los carbones micro-mesoporosos (CDC1 y Picatif) parecen más apropiados para aplicaciones de alta energía, mientras que los carbones mesoporosos con una porosidad más abierta (CDC2) son los preferidos para aplicaciones de alta potencia.

Además de las propiedades texturales, la química superficial de los carbones ha demostrado tener un doble efecto. En el caso del carbón Z, que presentaba un contenido significativo de grupos funcionales oxigenados, se ha demostrado que la presencia de éstos ayuda a aumentar la contribución pseudocapacitiva, especialmente en electrolito ácido. Sin embargo dichos grupos contribuyen al mismo tiempo a disminuir la conductividad del electrodo. En concreto, el carbón Z presenta una conductividad de 0.12 S cm^{-1} siendo la más baja de todos los carbones estudiados y dando lugar a los supercondensadores con la ESR más alta en todos los electrolitos investigados ($2 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ en medio ácido, $7 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ en medio neutro y $13 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ en medio orgánico).

Estrategias para aumentar la densidad de energía de supercondensadores

La estrategia adoptada en esta tesis doctoral para el aumento de energía en supercondensadores ha consistido en aumentar el voltaje de operación de acuerdo con la ecuación; $E_{\text{max}} = 1/2 CV^2$. Para ello se han considerado 3 opciones: (i) el diseño de supercondensadores asimétricos a través de la estrategia del balance de masa en electrolito neutro (K_2SO_4 0.5 M), (ii) el empleo de electrolitos de tipo líquido iónico con amplia ventana de estabilidad electroquímica ($\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ puro) y (iii) el efecto

conjunto del diseño asimétrico con un electrolito basado en líquido iónico (mezcla de $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ y acetonitrilo).

En primer lugar, los estudios de voltametría cíclica realizados en electrolito neutro (K_2SO_4 0.5 M) pusieron en evidencia la amplia ventana de potencial de este electrolito acuoso que llegaba a los 2 V. La aplicación de la ecuación $m^+/m^- = \Delta E^- C^- / \Delta E^+ C^+$ ha permitido cuantificar la relación de masas que debe utilizarse para construir un supercondensador asimétrico capaz de operar a voltajes cercanos a la ventana de estabilidad electroquímica del electrolito. En el caso del carbón Picatif esta relación fue de 2.46 mientras que en el caso del carbón Z la relación fue de 5.0. El efecto beneficioso del balance de masa ha sido estudiado con detalle para el carbón Picatif mediante el montaje y caracterización de supercondensadores tanto simétricos como asimétricos, consiguiéndose un voltaje de operación superior a 1.8 V utilizando supercondensadores asimétricos. Además, se ha demostrado mediante espectroscopía infrarroja de los electrodos envejecidos, que la pérdida de prestaciones de supercondensadores simétricos a voltajes elevados se debe principalmente a la degradación del electrodo positivo.

En segundo lugar, el empleo de electrolitos estables electroquímicamente de tipo líquido iónico, en concreto el $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ ha permitido elevar el voltaje de operación a 3.5 V. Sin embargo, se ha demostrado que para conseguir las mejores prestaciones de los supercondensadores basados en $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ en términos de C_{ma} , ESR y E_{real} es necesario elevar la temperatura de operación a 60°C. De esta manera se obtienen valores de C_{ma} en el rango de 100-250 F g⁻¹, una reducción de ESR de más de la mitad con respecto a supercondensadores que operan a 25°C y valores de E_{real} en el rango de 30-60 Wh kg⁻¹, dependiendo del carbón utilizado. En concreto, los supercondensadores basados en carbón Picatif alcanzan valores de E_{real} máximos de 40 Wh kg⁻¹ con respecto a valores máximos de 4 Wh kg⁻¹ y 10 Wh kg⁻¹ obtenidos en medio ácido y orgánico respectivamente. Por tanto, el elevado voltaje de operación y el uso de temperaturas moderadas permiten obtener valores de energía en este líquido iónico que son de 3 a 4 veces superiores que los obtenidos en electrolito orgánico, por lo que queda evidenciado que la elección de un electrolito concreto determina en gran medida los valores de energía, al condicionar el voltaje de operación de los supercondensadores. Por otro lado, la influencia de las propiedades texturales y superficiales de los carbones

fue analizada también en $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, obteniéndose conclusiones similares a las obtenidas con electrolitos convencionales. Adicionalmente, se ha demostrado que la naturaleza química de los grupos funcionales puede jugar un papel importante. que las funcionalidades oxigenadas del carbón Z parecen tener un efecto negativo en conductividad del electrodo, las posibles funcionalidades de tipo fluorado en el carbón YECA parecen tener un efecto positivo en las propiedades electroquímicas de supercondensadores YECA basados en líquido iónico, contribuyendo probablemente a los altos valores de C_{ma} y de E_{real} obtenidos, que fueron de 245 F g^{-1} y 58 Wh kg^{-1} , respectivamente. Este carbón, de adquisición posterior, con una distribución del tamaño de poro centrada en el tamaño de los iones del electrolito (0.8 nm), alta área superficial y grupos funcionales posiblemente de carácter fluorado, presentó con diferencia las mejores prestaciones de todos los supercondensadores investigados en $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, razón por la cual fue utilizado en la última parte de este trabajo de investigación.

Para finalizar, se ha planteado la combinación de la optimización del diseño del supercondensadores asimétricos basados en YECA junto con la utilización de un electrolito basado en la mezcla $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ y acetonitrilo ($\text{ACN}/\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$). El empleo de este electrolito tipo mezcla en condiciones de temperatura ambiente ha permitido una reducción en la ESR de más de la mitad con respecto al mismo supercondensador operando en $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ puro a 60°C . De este modo se han aumentado significativamente los valores de potencia sin la necesidad de aumentar la temperatura de operación. Además, el estudio comparativo de supercondensadores simétricos y asimétricos basados en $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}/\text{ACN}$ ha justificado la necesidad del diseño asimétrico para poder operar de manera segura por encima de 2.7 V en dicho electrolito. Gracias al balance de masa, el supercondensador asimétrico presenta una E_{real} 24 Wh kg^{-1} y una P_{media} de 1.48 kW kg^{-1} a 20 mA cm^{-2} y es capaz de operar de manera estable durante al menos 10000 ciclos cuando es ciclado a 3.2 V. Este valor, aun siendo ligeramente inferior a los 3.5 V obtenidos con un supercondensador basado en líquido iónico puro, no supone una pérdida importante en los valores de E_{real} . No obstante, la P_{media} puede llegar a ser aproximadamente el 50% mayor debido a la mayor conductividad del electrolito tipo mezcla. Por tanto, este trabajo de investigación ha demostrado que, la combinación de un electrolito basado en la mezcla de un líquido iónico y un disolvente orgánico con amplia ventana de

estabilidad electroquímica y el diseño de supercondensadores asimétricos es una estrategia prometedora para desarrollar supercondensadores de alta energía y potencia potencia moderada.

Capítulo 6. Bibliografía

1. H. Ibrahim, A. Ilinca, J. Perron. Energy storage systems—Characteristics and comparisons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12, 1221–1250 (2008).
2. H. Chen, T.N. Cong, W. Yang, C. Tang, Y. Li, Y. Ding. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science* 19, 291–312 (2009).
3. www.energy.imdea.org/Portals/9/Descargas/Actualidad/Noticias/Presentacion-1-Rafael-Sanchez-Duran.pdf.
4. EUCAR (European Council for Automotive Research and Development) The Electrification of the Vehicle and the Urban Transport System. 1–6 (2009).
5. A. Akhil, G. Huff, A.B. Currier, B.C. Kaun, D.M. Rastler, S.B. Chen, A.L. Cotton, D.T. Bradshaw, W.D. Gauntlett. DOE / EPRI 2013 Electricity Storage Handbook in Collaboration with NRECA. (2013).
6. A. Burke. Ultracapacitors : why , how , and where is the technology. *Journal of Power Sources* 91, 37–50 (2000).
7. E. Frackowiak, F. Béguin. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 39, 937–950 (2001).
8. W.G. Pell, B. E. Conway. Analysis of power limitations at porous supercapacitor electrodes under cyclic voltammetry modulation and dc charge. *Journal of Power Sources* 96, 57–67 (2001).
9. F. Béguin, E. Frackowiak. *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*. CRC Press, 329–373 (2010).
10. S. Sarangapani, B.V. Tilak. Materials for Electrochemical Capacitors: Theoretical and Experimental Constraints. *Journal of The Electrochemical Society* 143, 3791–3799 (1996).
11. A. Burke. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* 685–694 (Elsevier: 2009).
12. Joint EASE / EERA recommendations for a European Energy Storage Technology Development Roadmap towards 2030.

13. www.cenelec.eu.
14. <http://www.endesa.com/es/saladeprensa/noticias/plantas-almacenamiento-electricidad-ProyectoSTORE>.
15. J.R. Miller. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* 587–599 (Elsevier: 2009).
16. M. Conte. Supercapacitors Technical Requirements for New Applications. *Fuel Cells* 10, 806–818 (2010).
17. www.sinautecus.com.
18. R. A. Rightmire “Electrical Energy Storage Apparatus”. U.S. Patent 3,288,641 (1966).
19. D. L. Boos “Electrolytic Capacitor Having Carbon Paste Electrodes”. U.S. Patent 3,536,963 (1970).
20. J.R. Miller , A.Burke. Electrochemical Capacitors : Challenges and Opportunities for Real-World Applications. *Interface* (2008) 53–57.
21. J.R. Miller. A brief history of supercapacitors. *Batteries and Energy Storage Technology* (2007) 61-78.
22. R. Kotz, M. Carlen. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* 45, 2483–2498 (2000).
23. A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources* 157, 11–27 (2006).
24. B. Conway. *Electrochemical Supercapacitors*. (New York, 1999).
25. Qiang Gao. Optimizing carbon/carbon supercapacitors in aqueous and organic electrolytes. Tesis doctoral. Université d’Orléans,13 (2013).
26. P. Simon, Y. Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials* 7, 845–854 (2008).

27. L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin. A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6V by using a neutral aqueous solution. *Electrochemistry Communications* 12, 1275–1278 (2010).
28. K. Fic, G. Lota, M. Meller, E. Frackowiak. Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors. *Energy & Environmental Science* 5, 5842 (2012).
29. J.A. Fernández., M. Arulepp, J. Leis, F. Stoeckli, T.A. Centeno. EDLC performance of carbide-derived carbons in aprotic and acidic electrolytes. *Electrochimica Acta* 53, 7111–7116 (2008).
30. B.E. Conway, W.G. Pell. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. *Journal of Solid State Electrochemistry* 7, 637–644 (2003).
31. M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia, Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta* 51, 5567–5580 (2006).
32. Hiroyuki Ohno. *Electrochemical aspects of ionic liquids*. Wiley, 1–3 (2011).
33. Surya S. Moganty, Ruth E. Baltus, D. Roy. Electrochemical windows and impedance characteristics of [Bmim+][PF₆⁻] and [Bdmim+][PF₆⁻] ionic liquids at the surfaces of Au, Pt, Ta and glassy carbon electrodes. *Chemical Physics Letters* 483, 90–94 (2009).
34. Laure Timperman, Hervé Galiano, Daniel Lemordant, M. Anouti. Phosphonium-based protic ionic liquid as electrolyte for carbon-based supercapacitors. *Electrochemistry Communications* 13, 1112–1115 (2011).
35. M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino. High voltage, asymmetric EDLCs based on xerogel carbon and hydrophobic IL electrolytes. *Journal of Power Sources* 178, 490–496 (2008).
36. F. Rodríguez Reinoso, M. Molina-Sabio, M. T. González. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon* 33, 15–23 (1995).

37. D. Lozano-Catelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, S. Shirashi, H. Kurihara, A. Oya. Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte . *Carbon* 41, 1765-1775 (2003).
38. R. Taylor, H. Marsh, E.A. Heintz, F. R. Reinoso. *Introduction to Carbon Technologies*. Universidad de Alicante, Secretariado de publicaciones, Alicante, España, 1997.
39. J.B. Donnet, R.C. Bansal, M. J. Wang. *Carbon Black Science and Technology*, 2nd edition. 281 (New York, 1997).
40. J. P. Zheng, T. R. Jow. High energy and high power density electrochemical capacitors *Journal of Power Sources* 62, 155-159 (1996).
41. T. Osaka, X. Liu, M. Nojima. Acetylene black/poly(vinylidene fluoride) gel electrolyte composite electrode for an electric double-layer capacitor. *Journal of Power Sources* 74, 122-128 (1998).
42. R.W. Pekala. Organic Aerogel from Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde. *Journal of Materials Science Journal of Material Science* 24, 3221-3271 (1989).
43. Esther Gómez Calvo. Síntesis de xerogeles de carbono inducida por microondas para su uso como electrodos en supercondensadores. Tesis doctoral. Universidad de Oviedo, 200–201 (2013).
44. Weiming Lu, D. D. L. Chung. Preparation of conductive carbons with high surface area. *Carbon* 39, 39–44 (2001).
45. K.H. An, K.K. Jeon, J.K. Heo, S.C. Lim, D.J. Bae, Y.H. Lee. 149 (2002) A. High capacitance supercapacitor using a nanocomposite electrode of single wall carbon nanotube and polypyrrol. *Journal of the Electrochemical Society* 149, A1058–1062 (2002).

46. K.H. An, W.S. Kim, Y.S. Park, J.-M. Moon, D.J. Bae, S.C. Lim, Y. S. Lee, Y.H. Lee. Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. *Advanced Functional Materials* 11, 387-392 (2001).
47. A. K. Geim, K. S. Novoselov The rise of graphene. *Nature Materials* 6, 183–191 (2007).
48. K.I Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* 146, 351–355 (2008).
49. A.A. Balandin, S. Ghosh, W.Z. Bao, I. Calizo, D.Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters* 8, 902–907 (2008).
50. J. Leis, M. Arulepp, M. Latt, H. Kuura. PCT Patent WO 11847, 2005.
51. G. Yushin, Y. Gogotsi, A. Nikitin. *Carbide derived carbon*. CRC Press: Boca Raton, FL, 237–280 (2006).
52. A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp, E. Lust. Electrochemical characteristics of nanoporous carbide-derived carbon materials in non-aqueous electrolyte solutions. *Electrochemistry Communications* 6, 313–318 (2004).
53. J. Leis, M. Arulepp, A. Kuura, M. Lätt, E. Lust. Electrical double-layer characteristics of novel carbide-derived carbon materials. *Carbon* 44, 2122–2129 (2006).
54. T. Thomberg, A. Jänes, E. Lust. Energy and power performance of electrochemical double-layer capacitors based on molybdenum carbide derived carbon. *Electrochimica Acta* 55, 3138–3143 (2010).
55. J. Eskusson, A. Jänes, A. Kikas, L. Matisen, E. Lust. Physical and electrochemical characteristics of supercapacitors based on carbide derived carbon electrodes in aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources* 196, 4109–4116 (2011).

56. J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi. Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance. *Journal of Power Sources* 158, 765–772 (2006).
57. J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. *Science* 313, 1760 (2006).
58. C.O. Ania, J. Pernak, F. Stefaniak, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin. Polarization-induced distortion of ions in the pores of carbon electrodes for electrochemical capacitors. *Carbon* 47, 3158–3166 (2009).
59. C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon.. Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *Journal of the American Chemical Society* 130, 2730–2731 (2008).
60. G. Salitra., A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, D. Aurbach. Carbon electrodes for double layer capacitors. *Journal of The Electrochemical Society* 147, 2486–2493 (2000).
61. E. Frackowiak. Carbon materials for supercapacitor application. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 39, 1774–1785 (2007).
62. A. B. Fuertes, G. Lota, T. A. Centeno, E. Frackowiak. Templated mesoporous carbons for supercapacitor application. *Electrochimica Acta* 50, 2799–2805 (2005).
63. C. Arbizzani, M. Bisio, D. Cericola, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino. Safe, high-energy supercapacitors based on solvent-free ionic liquid electrolytes. *Journal of Power Sources* 185, 1575–1579 (2008).
64. J.A. Fernández, S. Tennison, O. Kozynchenko, F. Rubiera, F. Stoeckli, T. A. Centeno. Effect of mesoporosity on specific capacitance of carbons. *Carbon* 47, 1598–1604 (2009).
65. F. B. Sillars, S. I. Fletcher, M. Mirzaeian, P. J. Hall. Effect of activated carbon xerogel pore size on the capacitance performance of ionic liquid electrolytes. *Energy & Environmental Science* 4, 695 (2011).

66. C.Moreno-Castilla, B. M. Dawidziuk., F. Carrasco-Martin., E. Morallón. Electrochemical performance of carbon gels with variable surface chemistry and physics. *Carbon* 50, 3324–3332 (2012).
67. L. R. Radovic, B. Bockrath. On the chemical nature of graphene edges: origin of stability and potential for magnetism in carbon materials. *Journal of the Americal Chemical Society* 127, 5917–5927 (2005).
68. J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira,M. M. A. Freitas, J. J.M . Orfao. Modification on the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37, 1379 (1999).
69. B.E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources* 66, 1–14 (1997).
70. J.P. Zheng , P.J. Cyang, T. R. Jow. Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *Journal of the Electrochemical Society* 142, 2699 (1995).
71. M-S. Wu, P-CJ. Chiang. Fabrication of nanostructured manganese oxide electrodes for electrochemical capacitors. *Electrochemical Solid State Letters* 7, 123–126 (2004).
72. D.Belanger, T. Brousse, J. W. Long Manganese Oxides: Battery Materials Make the Leap to Electrochemical Capacitors. *Interface* 17, 49 (2008).
73. K.C.Liu, M. A. Anderson. Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors. *Journal of The Electrochemical Society* 143, 124–130 (1996).
74. D.W Wang, F. Li, H-M Cheng. Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor. *Journal of Power Sources* 185, 1563–1568 (2008).
75. G. Wang, L. Zhang, J.Zhang. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews* 41, 797–828 (2012).
76. A. Burke. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* 53, 1083-1091 (2007).

77. G. A. Snook, P. Kao, A.S. Best . Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources* 196, 1–12 (2011).
78. M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi. Polymer based supercapacitors. *Journal of Power Sources* 97-98, 812–815 (2001).
79. K. Jurewicz, S. Delpeux, V. Bretagna, F. Beguin, E. Frackowiak. Supercapacitors from nanotubes/polypyrrol composites. *Chem. Phys. Lett.* 347, 36–40 (2001).
80. C. Bian, A. Yu. De-doped polyaniline nanofibres with micropores for high-rate aqueous electrochemical capacitor. *Synthetic Metals* 160, 1579–1583 (2010).
81. C. Arbizzani, M. Mastragostino, F. Soavi. New trends in electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources* 100, 164–170 (2001).
82. Z. Algharaibeh, X. Liu, P.G. Pickup. An asymmetric anthraquinone-modified carbon/ruthenium oxide supercapacitor. *Journal of Power Sources* 187, 640–643 (2009).
83. G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay, D. Bélanger. Performance and stability of electrochemical capacitor based on anthraquinone modified activated carbon. *Journal of Power Sources* 196, 4117–4122 (2011).
84. S. Isikli, R. Díaz. Substrate-dependent performance of supercapacitors based on an organic redox couple impregnated on carbon. *Journal of Power Sources* 206, 53–58 (2012).
85. S. Isikli, M. Lecea, M. Ribagorda, M.C. Carreño, R. Díaz. Influence of quinone grafting via Friedel–Crafts reaction on carbon porous structure and supercapacitor performance. *Carbon* 66, 654–661 (2014).
86. V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin. Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium. *Journal of Power Sources* 153, 183–190 (2006).
87. L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin. Adjustment of electrodes potential window in an asymmetric carbon/MnO₂ supercapacitor. *Journal of Power Sources* 196, 580–586 (2011).

88. T. Brousse, P.L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger, P. Simon. Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical supercapacitor. *Journal of Power Sources* 173, 633–641 (2007).
89. V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, E. Frackowiak, F. Béguin. High-voltage asymmetric supercapacitors operating in aqueous electrolyte. *Applied Physics A* 82, 567–573 (2005).
90. J. W Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M.B. Sassin, O. Crosnier. Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes. *MRS Bulletin* 36, 513–522 (2011).
91. C. Peng, S. Zhang, X. Zhou, G.Z. Chen. Unequalisation of electrode capacitances for enhanced energy capacity in asymmetrical supercapacitors. *Energy & Environmental Science* 3, 1499 (2010).
92. P.C. Gao, A.H. Lu, W-C Li. Dual functions of activated carbon in a positive electrode for MnO₂-based hybrid supercapacitor. *Journal of Power Sources* 196, 4095–4101 (2011).
93. <http://www.elton-cap.com/products/>.
94. [www . axionpower . com](http://www.axionpower.com) , see technology section (PbC ® technology).
95. G. Amatucci, F. Badway, A.D. Pasquier, T. Zheng. An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell. *Journal of The Electrochemical Society* 148, A930 (2001).
96. A. Pasquier, I. Plitz, J. Gural, S. Menocal, G. Amatucci. Characteristics and performance of 500 F asymmetric hybrid advanced supercapacitor prototypes. *Journal of Power Sources* 113, 62–71 (2003).
97. A. Burke, M. Miller, H. Zhao. Ultracapacitors in Hybrid Vehicle Applications : Testing of New High Power Devices and Prospects for Increased Energy Density increased energy density. *EVS26 International Battery, Hybrid and Fuel Cell Electric Vehicle Symposium*, 1–8 (2012).

98. K. Naoi, P. Simon. New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors. *Interface*, 34-36 (2008).
99. E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F.Béguin. Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes. *Carbon* 44, 2498–2507 (2006).
100. V. Ruiz, C. Blanco, M. Granda, R.Menéndez, R. Santamaría. Effect of the thermal treatment of carbon-based electrodes on the electrochemical performance of supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 618, 17–23 (2008).
101. J. Gamby, P. Taberna, P. Simon, J. Fauvarque, M.Chesneau. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Power Sources* 101, 109–116 (2001).
102. T.A. Centeno, F. Stoeckli. Surface-related capacitance of microporous carbons in aqueous and organic electrolytes. *Electrochimica Acta* 56, 7334–7339 (2011).
103. A. Lewandowski, A. Olejniczak, M. Galinski, I. Stepniak. Performance of carbon–carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes. *Journal of Power Sources* 195, 5814–5819 (2010).
104. T.A. Centeno, M. Hahn, J.A. Fernández., R. Kötz, F. Stoeckli. Correlation between capacitances of porous carbons in acidic and aprotic EDLC electrolytes. *Electrochemistry Communications* 9, 1242–1246 (2007).
105. M. Lazzari, M. Mastragostino, A.G. Pandolfo, V. Ruiz, F. Soavi. Role of Carbon Porosity and Ion Size in the Development of Ionic Liquid Based Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society* 158, A22 (2011).
106. A. Krause, A. Balducci. High voltage electrochemical double layer capacitor containing mixtures of ionic liquids and organic carbonate as electrolytes. *Electrochemistry Communications* 13, 814–817 (2011).
107. J. H. Chae, G.Z. Chen. 1.9V aqueous carbon–carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances. *Electrochimica Acta* 86, 248–254 (2012).

108. M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino. Mesoporous Carbon Design for Ionic Liquid-Based, Double-Layer Supercapacitors. *Fuel Cells* 10, 840 (2010).
109. A. Brandt, P. Isken, A. Lex-Balducci, A. Balducci. Adiponitrile-based electrochemical double layer capacitor. *Journal of Power Sources* 204, 213-219 (2012).
110. H. Wang, M.Yoshio, K. Thapa, H. Nakamura. From symmetric AC/AC to asymmetric AC/graphite, a progress in electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources* 169, 375–380 (2007).
111. T. Aida, I. Murayama, K. Yamada, M. Morita. High-energy-density hybrid electrochemical capacitor using graphitizable carbon activated with KOH for positive electrode. *Journal of Power Sources* 166, 462–470 (2007).
112. L. Wang, T. Morishita, M. Toyoda, M. Inagaki. Asymmetric electric double layer capacitors using carbon electrodes with different pore size distributions. *Electrochimica Acta* 53, 882–886 (2007).
113. V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin. A new type of high energy asymmetric capacitor with nanoporous carbon electrodes in aqueous electrolyte. *Journal of Power Sources* 195, 4234–4241 (2010).
114. K.S.W. Sing , D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierot, J. Rouquerol, T. Simieniewska. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Applied Chemistry* 57, 603 (1985).
115. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309–319 (1938).
116. Shi, H. Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochimica Acta* 41, 1633 (1996).
117. K. T. Thomson, K. E. Gubbins, N.Carolina. Modeling Structural Morphology of Microporous Carbons by Reverse Monte Carlo. *Langmuir* 16, 5761–5773 (2000).

118. J. C. Palmer, J. K. Brennan, M. M. Hurley, A. Balboa, K. E. Gubbins. Detailed structural models for activated carbons from molecular simulation. *Carbon* 47, 2904–2913 (2009).
119. A.V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon* 47, 1617–1628 (2009).
120. T.A. Centeno, F. Stoeckli. The assessment of surface areas in porous carbons by two model-independent techniques, the DR equation and DFT. *Carbon* 48, 2478–2486 (2010).
121. T.A. Centeno, O. Sereda, F. Stoeckli. Capacitance in carbon pores of 0.7 to 15 nm: a regular pattern. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 13, 12403–6 (2011).
122. M. M. Dubinin. “Physical adsorption of gases and vapors in micropores”. *Progress in Surface and Membrane Science* 9, 1–70 (1975).
123. F. Stoeckli, M. López-Ramón, D. Hugi-Cleary, A. Guillot. Micropore sizes in activated carbons determined from the Dubinin–Radushkevich equation. *Carbon* 39, 1115–1116 (2001).
124. T. Ohba, T. Suzuki, K. Kaneko. Relationship between DR-plot and micropore width distribution from GCMC simulation. *Carbon* 38, 1892–1896 (2000).
125. D. D. Do, H.D. Do. Refined Method of Potential Enhancement in the Equilibria Characterization of Activated Carbon. Comparison with GCMC and DFT. *Langmuir* 19, 8302–8315 (2003).
126. A. Gamry. Snapshot of Electrochemical Impedance Spectroscopy. www.gamry.com/assets/Application-Notes/A-Snapshot-
127. X. Liu, Y. Wang, L. Zhan, W. Quiao, X. Liang, L. Ling. Effect of oxygen-containing functional groups on the impedance behavior of activated carbon-based electric double-layer capacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry* 15, 413–419 (2011).

128. J.M. Flores, R.D. Romero, J.G. Ilonguera. Espectroscopía de Impedancia electroquímica de Corrosión. [www.depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual EIS-IM](http://www.depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual%20EIS-IM)
129. Uhler, A. The Potentials of Infinite Systems of Sources and Numerical Solutions of Problems in Semiconductor Engineering. *Bell System Technical Journal* 34, 105–128 (1955).
130. T.A. Centeno, F. Stoeckli. The volumetric capacitance of microporous carbons in organic electrolyte. *Electrochemistry Communications* 16, 34–36 (2012).
131. R. Mysyk, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin. Saturation of subnanometer pores in an electric double-layer capacitor. *Electrochemistry Communications* 11, 554–556 (2009).
132. M. J. Bleda-Martínez *et al.* Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials. *Carbon* 43, 2677–2684 (2005).
133. T.A. Centeno, F. Stoeckli. The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor performances of activated carbons. *Electrochimica Acta* 52, 560–566 (2006).
134. S. Brunauer , L.S. Deming , W.E. Deming, E. Teller. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society* 62, 1723–1732 (1940).
135. A. Reffas, V. Bernanardet, B. David. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of hazardous materials* 175, 779–88 (2010).
136. Y. M. Shul'ga, V.E. Muradyan, V.A. Martynenko, B. P. Tarasov, N.V. Polyakova. Mass-Spectrometric Investigation of Gases Evolved from Fluorinated Multi-Walled Carbon Nanotubes at Heating. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostructures* 14, 243–247 (2006).
137. E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H-S. Zhou, T. Kudo, I. Honma. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano letters* 8, 2277–82 (2008).

138. J. Sánchez-González, F. Stoeckli, T.A. Centeno. The role of the electric conductivity of carbons in the electrochemical capacitor performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 657, 176–180 (2011).
139. P. Simon, Y. Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials* 7, 845 (2008).
140. M.D. Stoller, R.S. Ruoff. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy & Environmental Science* 3, 1294–1301 (2010).
141. M. Kato, J. Takahashi, Y. Sugimoto, C. Kosuge, S. Kishi. *Chem. Soc., Dalton Trans.* 747–752 (2001).
142. R. D. Mccullough, S. P. Williams. Toward Tuning Electrical and Optical Properties in Conjugated Polymers Using Side Chains: Highly Conductive Head-to-Tail Heteroatom-Functionalid Polythiophenes. *Journal of the Americal Chemical Society* 115, 11608–11609 (1993).
143. Y.R. Nian, H.Teng. Influence of surface oxides on the impedance behavior of carbon-based electrochemical capacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 540, 119–127 (2003).
144. K. Jurewicz, E. Frackowiak, F. Béguin. Towards the mechanism of electrochemical hydrogen storage in nanostructured carbon materials. *Applied Physics a-Materials Science and Processing* 78, 981–987 (2004).
145. P.W. Ruch, D. Cericola, A. Foelske-Schmitz, R. Kötz, A. Wokaun. Ageing of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile-based electrolyte at elevated voltages. *Electrochimica Acta* 55, 4412–4420 (2010).
146. A.M. Bittner, M. Zhou, Y. Yang, H.F. Waibel, M. Konuma, U. Satrke, C. J. Weber. Ageing of electrochemical double layer capacitors. *Journal of Power Sources* 203, 262–273 (2012).
147. P. Azaïs, L. Duclaux, P. Florian, D. Massiot, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, J-P. Peres, C. Jehoulet, F. Béguin. Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte. *Journal of Power Sources* 171, 1046–1053 (2007).

148. S. Ishimoto, Y. Asakawa, M. Shinya, K. Naoi. Degradation Responses of Activated-Carbon-Based EDLCs for Higher Voltage Operation and Their Factors. *Journal of The Electrochemical Society* 156, 563–571 (2009).
149. J. Gulyás, E. Földes, A. Lázár, B. Pukánszky. Electrochemical oxidation of carbon fibres: surface chemistry and adhesion. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32, 353–360 (2001).
150. A. Balducci, R. Dugas, P.L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, S. Passerini. High temperature carbon–carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. *Journal of Power Sources* 165, 922–927 (2007).
151. T. Abdallah, D. Lemordant, B. Claude-Montigny. Are room temperature ionic liquids able to improve the safety of supercapacitors organic electrolytes without degrading the performances? *Journal of Power Sources* 201, 353–359 (2012).
152. K. K. Denshchikov, M.Y. Izmaylova, A. Z. Zhuk, Y. S. Vygodskii, V.T. Novikov, A.F. Gerasimov. 1-Methyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborate with activated carbon for electrochemical double layer supercapacitors. *Electrochimica Acta* 55, 7506–7510 (2010).
153. T. Sato, G. Masuda, K. Takagi. Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications. *Electrochimica Acta* 49, 3603–3611 (2004).
154. W.Y.Tsai, R. Lin, S. Murali, L.L. Zhang, J. K. McDonough, R.S. Ruoff, P-L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon. Outstanding performance of activated graphene based supercapacitors in ionic liquid electrolyte from –50 to 80°C. *Nano Energy* 1–9 (2012).
155. G. B.Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, F. Alessandrini, S. Passerini. Chemical–physical properties of bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide-based ionic liquids. *Electrochimica Acta* 56, 1300–1307 (2011).
156. C. Arbizzani, S. Beninati, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino. Electrode materials for ionic liquid-based supercapacitors. *Journal of Power Sources* 174, 648–652 (2007).

157. A. Balducci, F. Soavi, M. Mastragostino. The use of ionic liquids as solvent-free green electrolytes for hybrid supercapacitors. *Applied Physics A* 82, 627–632 (2005).
158. A. Balducci, W.A. Henderson, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon, F. Soavi. Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid as electrolyte. *Electrochimica Acta* 50, 2233–2237 (2005).
159. C.O. Ania, J. Pernak, F. Stefaniak, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin. Solvent-free ionic liquids as in situ probes for assessing the effect of ion size on the performance of electrical double layer capacitors. *Carbon* 44, 3126–3130 (2006).
160. J. Zhou, X. Yuan, W. Xing, W.Si, S. Zhuo. Capacitive performance of mesoporous carbons derived from the citrates in ionic liquid. *Carbon* 48, 2765–2772 (2010).
161. H. Teng, Y-R. Nian. Journal. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 540, 119–127 (2003).
162. T.A. Centeno, J.A. Fernandez, F. Stoeckli. Correlation between heats of immersion and limiting capacitances in porous carbons. *Carbon* 46, 1025–1030 (2008).
163. E. Frackowiak, G. Lota, J. Pernak. Room-temperature phosphonium ionic liquids for supercapacitor application. *Applied Physics Letters* 86, 164104 (2005).
164. V. Ruiz, A.T. Huynh, S. R. Sivakkumara, A.G. Pandolfo. Ionic liquid–solvent mixtures as supercapacitor electrolytes for extreme temperature operation. *RSC Advances* 2, 5591–5598 (2012).
165. M.C. Buzzeo, C. Hardacre, R. G. Compton. Extended electrochemical windows made accessible by room temperature ionic liquid/organic solvent electrolyte systems. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* 7, 176–80 (2006).